



Migration de l'uranium dans un podzol : le rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe ; application aux landes de Gascogne

Pierre Crançon

► To cite this version:

Pierre Crançon. Migration de l'uranium dans un podzol : le rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe ; application aux landes de Gascogne. Ingénierie de l'environnement. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2001. Français. NNT : . tel-00718590

HAL Id: tel-00718590

<https://theses.hal.science/tel-00718590>

Submitted on 17 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique
(Observatoire de Grenoble)
et
Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement**

THÈSE

présentée par

Pierre CRANÇON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER GRENOBLE 1

(Arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : **Sciences de la Terre et de l'Univers**

MIGRATION DE L'URANIUM DANS UN PODZOL **LE RÔLE DES COLLOÏDES DANS LA ZONE NON SATURÉE ET LA NAPPE : APPLICATION AUX LANDES DE GASCOGNE**

Date de soutenance : 8 janvier 2001

COMPOSITION DU JURY :

Prof. Vala RAGNARSDOTTIR	: Université de Bristol	Rapporteur
Prof. Michel SARDIN	: ENSIC Nancy	Rapporteur
Dr Éric PILI	: CEA/DAM Ile-de-France	Examineur
Dr Pierre TOULHOAT	: CEA/DCC Saclay	Examineur
Prof. Laurent CHARLET	: Université de Grenoble	Directeur de thèse
Dr Jean-Paul GAUDET	: Université de Grenoble	Co-directeur de thèse

Thèse préparée au Laboratoire d'Hydrogéochimie et Études de Sites, Commissariat à l'Énergie Atomique - Direction des Applications Militaires, Centre de Bruyères-le-Châtel

En collaboration avec le Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique (LGIT, UMR 5559 CNRS/UJF)
et le Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE, UMR 5564 CNRS/INPG/IRD/UJF)

THÈSE

présentée par

Pierre CRANÇON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER GRENOBLE 1

(Arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

MIGRATION DE L'URANIUM DANS UN PODZOL **LE RÔLE DES COLLOÏDES DANS LA ZONE NON SATURÉE ET LA NAPPE : APPLICATION AUX LANDES DE GASCogne**

Date de soutenance : 8 janvier 2001

COMPOSITION DU JURY :

Prof. Vala RAGNARSDOTTIR	: Université de Bristol	Rapporteur
Prof. Michel SARDIN	: ENSIC Nancy	Rapporteur
Dr Éric PILI	: CEA/DAM Ile-de-France	Examineur
Dr Pierre TOULHOAT	: CEA/DCC Saclay	Examineur
Prof. Laurent CHARLET	: Université de Grenoble	Directeur de thèse
Dr Jean-Paul GAUDET	: Université de Grenoble	Co-directeur de thèse

Thèse préparée au Laboratoire d'Hydrogéochimie et Études de Sites, Commissariat à l'Énergie Atomique - Direction des Applications Militaires, Centre de Bruyères-le-Châtel

En collaboration avec le Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique (LGIT, UMR 5559 CNRS/UJF)
et le Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE, UMR 5564 CNRS/INPG/IRD/UJF)

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein du Service Radioanalyse, Chimie et Environnement du Département d'Analyse et Surveillance de l'Environnement, au Centre d'Études de Bruyères-le-Châtel (CEA/DAM). Je tiens tout d'abord à remercier M. Yves Caristan, M. Jean-François Sornein et M. Rémo Chiappini pour m'avoir encouragé, et m'avoir permis de réaliser ce travail de recherche dans les meilleures conditions.

Je tiens également à remercier M. Christophe Guy, qui a donné à ce travail sa première impulsion au sein du Laboratoire d'Hydrogéochimie et Études de Site, suivi de M. Éric Pili, que je remercie particulièrement pour sa rigueur, sa disponibilité, sa motivation .. et sa patience.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mes directeurs de thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble : M. Laurent Charlet, du Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique, et M. Jean-Paul Gaudet du Laboratoire d'Étude des Transferts en Hydrologie et Environnement, qui ont su être de remarquables pilotes malgré la distance, tout en sachant contenir mes débordements parfois excessifs d'enthousiasme !

Je tiens à remercier les membres du Jury qui ont accepté d'évaluer ce travail dans un délai très court : M. Pierre Toulhoat (Président), Mme Vala Ragnarsdottir (Rapporteur), M. Michel Sardin (Rapporteur) ... avec une pensée spéciale pour Jan van der Lee.

Un grand merci à Ghislaine Guinois et Jean Aupiais, pour leur enthousiasme, leurs conseils et leur disponibilité pour quelque causerie impromptue d'ordre hydrologique ou radiochimique !

Mes remerciements tout particuliers pour Fabien Pointurier et Nicolas Baglan, ainsi qu'à toute l'équipe du Laboratoire Mesures Spécifiques Gaz pour leur efficacité dans les "mesures d'uranium sous flux tendu" ... et avec le sourire !

Une mention spéciale pour l'équipe HES, au labo comme dans le froid, la pluie et le sable, pour leur bonne humeur et leur efficacité : Denise, Joseph, Agnès, Jérôme, Arnaud, Gwenaelle, Dominique, Alexandre, Juan, Jacques, Nicolas, Fabien, Sébastien (co-auteur de "Forons sous la pluie", chanson à succès limité), Yves, Patrick, Patricia, François et Walter, pour tous ces bons moments partagés. Ils la connaîtront, à force, la Dune du Pyla !

Un grand merci enfin à l'équipe "centrifugeuse" du CESTA : Didier Gruzka, Sandrine Dutheil, Marc Dao et Christine Riou pour votre disponibilité, votre compétence, votre gentillesse ... et votre accélération !

*Dans les cristaux comme dans la vie,
Il est des lumières qui jamais ne s'éteignent.*

Pour toi, Papa.

SOMMAIRE

TABLE DES ILLUSTRATIONS	13
INDEX DES TABLEAUX	17
INTRODUCTION	20
PARTIE 1. DESCRIPTION DU SITE D'ÉTUDE	24
11. PRÉSENTATION GÉNÉRALE	24
12. CLIMAT, VÉGÉTATION ET AMÉNAGEMENTS	24
121. CLIMAT ET PLUVIOMÉTRIE	24
122. VÉGÉTATION	28
123. AMÉNAGEMENTS	28
13. GÉOLOGIE DES FORMATIONS SUPERFICIELLES	28
131. ORGANISATION ET FONCTIONNEMENT D'UN PODZOL	29
132. STRATIGRAPHIE DES FORMATIONS SUPERFICIELLES	33
133. STRUCTURE ET GÉOCHIMIE DU PODZOL LANDAIS	34
134. HYDROLOGIE ET HYDROGÉOLOGIE	49
135. GÉOCHIMIE DES EAUX DANS LES RÉSERVOIRS SUPERFICIELS ET SOUTERRAINS	53
PARTIE 2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ÉCOULEMENTS DE L'EAU ET LA GÉOCHIMIE DE L'URANIUM EN MILIEU NATUREL	62
21. TRANSPORT PHYSIQUE DE L'EAU	62
211. LES RELATIONS FLUIDE-SOLIDE DANS LE SOL	62
212. ÉQUATIONS DE BASE DES ÉCOULEMENTS	63
213. HYDRODYNAMIQUE ET TRANSPORT DE SOLUTÉS DANS LES SOLS	65
214. SIMULATION EXPÉRIMENTALE DES ÉCOULEMENTS EN COLONNES	67
22. GÉOCHIMIE DE L'URANIUM DANS LES MILIEUX AQUATIQUES	69
221. OXYDATION DE L'URANIUM MÉTALLIQUE	70
222. COMPLEXATION ET SOLUBILITÉ DE L'URANIUM DANS LES EAUX NATURELLES	70
223. COMPLEXATION DE L'URANIUM À LA SURFACE DES SOLIDES	73
224. L'URANIUM DANS LES SOLS NATURELS ET LES SOLS CONTAMINÉS	77
225. LE TRANSPORT COLLOÏDAL	79
23. CONCLUSION	87
PARTIE 3. LES MOUVEMENTS DE COLLOÏDES DANS UN PODZOL SOUS L'INFLUENCE DU TRANSFERT DE L'EAU	90
31. INTRODUCTION ET PROBLÉMATIQUE	90
32. MATÉRIELS ET MÉTHODES	91
321. LE SOL D'ÉTUDE	91
322. ESSAIS DE TRANSPORT EN COLONNES	92
323. DÉTECTION SEMI-QUANTITATIVE DES ACIDES HUMIQUES PAR FLUORESCENCE U.V.	93
324. MESURE DES PARAMÈTRES CHIMIQUES	95
325. MESURES HYDRIQUES DE LABORATOIRE ET DE TERRAIN	96
33. RÉSULTATS	100
331. LE TRANSFERT DE L'EAU	100
332. LES SUBSTANCES MINÉRALES ET ORGANIQUES PARTICULAIRES, OU COLLOÏDALES, DANS LES HORIZONS DU PODZOL	115
333. LE TRANSPORT DES COLLOÏDES HUMIQUES EN COLONNE	122

34. DISCUSSION	
341. L'INFLUENCE DES TRANSFERTS TRANSITOIRES D'EAU SUR LA PERTURBATION DE LA GÉOCHIMIE D'UN MILIEU NATUREL	135
342. LE TRANSPORT DES COLLOÏDES HUMIQUES DANS LE MILIEU NATUREL	139
343. LES EFFETS DE FRONT DANS LE PROCESSUS DE PODZOLISATION	141
PARTIE 4. LE TRANSPORT DE L'URANIUM EST FAVORISÉ PAR LE MOUVEMENT DE LIGANDS MOBILES DANS LES MILIEUX NATURELS	146
41. INTRODUCTION	146
42. MATÉRIEL ET MÉTHODES	147
421. LE SOL D'ÉTUDE	147
422. ANALYSES D'URANIUM	147
423. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DES ESSAIS DE RÉTENTION	149
424. PROTOCOLE DES ESSAIS DE TRANSPORT	149
43. RÉSULTATS	150
431. RÉTENTION DE L'URANIUM A L'ÉQUILIBRE	150
432. TRANSPORT DE L'URANIUM DANS DES COLONNES DE SABLE SATURÉ D'EAU	157
433. TRAÇAGE ISOTOPIQUE EN COLONNE	161
434. DÉPOUILLEMENT DES COLONNES ET BILANS DE MASSE	169
434. EN RÉSUMÉ	173
435. DISTRIBUTION DE L'URANIUM SUR LE SITE	175
44. DISCUSSION	198
441. LES ÉQUILIBRES REDOX ET DE SOLUBILITÉ DE L'URANIUM A LA SURFACE DU SOL, ET LEUR RELATION AVEC LA DYNAMIQUE DES ÉCOULEMENTS DANS LA ZONE NON SATURÉE	198
442. LE SABLE DES LANDES, MILIEU DE TRANSFERT DE L'URANIUM	201
443. MOBILITÉ DES SUBSTANCES HUMIQUES ET TRANSPORT DE L'URANIUM	204
444. IDENTIFICATION DES SOURCES D'URANIUM ET DES PROCESSUS DE TRANSPORT PAR TRAÇAGE ISOTOPIQUE	209
445. LES HORIZONS D'ACCUMULATION DU PODZOL SONT-ILS UNE BARRIÈRE FILTRANTE POUR L'URANIUM DANS LA ZONE DE BATTEMENT DE LA NAPPE ?	213
446. LE TRANSPORT DANS LA NAPPE RÉDUCTRICE	216
447. LE RÔLE DISTRIBUTEUR DU RÉSEAU DE SURFACE	217
448. VERS UN MODÈLE SYNTHÉTIQUE DU TRANSPORT DE L'URANIUM DANS LE PODZOL DES LANDES	219
PARTIE 5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	232
51. CONCLUSIONS GÉNÉRALES	232
52. PERSPECTIVES	237
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	240
ANNEXES	254
ANNEXE 1. Composition en éléments majeurs des différents horizons du Sable des Landes	254
ANNEXE 2. Synthèse des méthodes analytiques employées.	255
ANNEXE 3. Validation des procédures de préparation et d'analyse d'uranium par ICP-MS.	256
ANNEXE 4. Composition des solutions utilisées dans les essais de transport en colonne	258
ANNEXE 5. Évolution des propriétés de l'eau de la nappe superficielle en fonction du temps et de la profondeur dans le forage F19 et le piézomètre S3 de la zone C1.	260

ANNEXE 6. Enregistrement des conditions hydriques et météorologiques dans la zone insaturée des sols au CEA/CESTA (Le Barp, 33) pour la période du 16 septembre 1999 au 22 décembre 2000	261
ANNEXE 7. Synthèse des données sur la composition en éléments majeurs (mg/l) et le pH des eaux, sédiments et sols	264
ANNEXE 8. Indices de saturation minérale calculés dans les eaux du TEE	268
ANNEXE 9. Valeurs du bruit de fond régional en uranium dans les sols et les eaux.	270
ANNEXE 10. Synthèse des concentrations et rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans la nappe superficielle du TEE. Données des campagnes de prélèvement 1996 et 1997.	271
ANNEXE 11. Courbes de spéciation de l'uranium dans les eaux du TEE, en fonction du pH, pour plusieurs valeurs du potentiel redox	272
ANNEXE 12. Teneurs en uranium dans les roches et les sols.	275
ANNEXE 13. Teneurs en uranium et rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les roches et les sols contaminés.	277
ANNEXE 14. Caractéristiques du tensiomètre UMS-T5.	278
ANNEXE 14 (suite). Caractéristiques du tensiomètre UMS-T4.	281
ANNEXE 15. Caractéristiques des sondes TDR TRIME-IT.	282

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1. Localisation des centres du CESTA et du TEE sur la carte topographique au 1/250000 de la région d'Arcachon.	25
Figure 2. Plan d'ensemble du Terrain d'Expérimentation Extérieur sur la carte topographique au 1/25000 de Belin-Beliet (33)	26
Figure 3. Intensité de la pluviosité moyenne mensuelle sur le site du TEE pour la période Jan. 1990 – Sept. 1996...27	27
Figure 4. Bilans hydriques comparés du TEE et de l'aéroport de Mérignac (Bordeaux).	27
Figure 5. Profils synthétiques de podzols et de sols podzolisés en station drainée.	30
Figure 6. Les formations géologiques plioquaternaires à l'aplomb du TEE.....	32
Figure 7. Localisation précise des sondages pédologiques (série C1-), des piézomètres de surface (séries Z, HZ) et profonds (séries S, D) sur la zone C1 du TEE.....	35
Figure 8. Distribution granulométrique des horizons du podzol du Sable des Landes.....	35
Figure 9. Profil lithologique du podzol dans les trois sondages pédologiques réalisés dans le Sable des Landes de Gascogne.....	36
Figure 10. Les grains de sable provenant des horizons supérieurs A ₁ -A ₂ du Sable des Landes : photographies de microscopie électronique à balayage.....	38
Figure 11. Composition minéralogique de l'horizon A1-A2 du podzol landais (A, sable total), et de sa fraction fine (<40 et 10 µm)(B).....	39
Figure 12. Un feuillet d'argile de la fraction <40 µm du Sable des Landes (horizons A1-A2) vu en microscopie électronique à balayage.	40
Figure 13. Diffractogrammes obtenus sur lames orientées glycolées, à partir de suspensions obtenues sur des échantillons de sable de l'horizon A1-A2.	41
Figure 14. Diffractogramme de poudre d'un sable induré provenant de l'horizon Bs.	43
Figure 15. Diffractogramme de poudre d'un sable provenant de l'horizon C.....	43
Figure 16. Position du TEE dans le contexte piézométrique régional.	50
Figure 17. Schéma du réseau de drainage superficiel du TEE, indiquant le sens des écoulements en crue, ainsi que les stations de mesure du débit (Q n° 1 à 5).....	51
Figure 18. Évolution temporelle des conditions géochimiques dans les eaux souterraines.....	58
Figure 19. Position des couples (teneur en carbonates, pH) des eaux souterraines et de surface dans le diagramme de prédominance associé aux équilibres des carbonates au contact de l'atmosphère.	59
Figure 20. Position des couples (Ca, pH) et (Carbonates, pH) des eaux du TEE dans le diagramme de prédominance associé aux équilibres de précipitation de la monohydrocalcite CaCO ₃ .H ₂ O.	60
Figure 21. Profils de pression et de saturation en eau à l'équilibre dans un sol, au-dessous de la zone superficielle de transition.	63
Figure 22. Mesure du temps de séjour moyen dans une colonne à partir d'une injection impulsion.....	68
Figure 23. Mesure du temps de séjour moyen dans une colonne à partir d'une injection échelon.....	68
Figure 24. Mesure du temps de séjour moyen dans une colonne à partir d'une injection créneau.....	69
Figure 25. Diagramme Eh-pH du fer.....	74
Figure 26. Répartition granulométrique des principaux composés organiques et inorganiques présents dans les systèmes aquatiques.	81
Figure 27. Les principaux mécanismes de rétention des colloïdes dans un milieu géologique quelconque.	81
Figure 28. Représentation schématique des principales étapes du processus d'échange d'euporium entre les colloïdes humiques et la surface de quartz.....	86
Figure 29. Courbes de percées expérimentales de l'euporium dans une colonne de quartz.....	86
Figure 30. Spectres de fluorescence des substances humiques naturelles des eaux souterraines des Landes et de l'acide humique synthétique Fluka pour une excitation à 300 nm.	94
Figure 31. Étalonnage du signal de fluorescence UV des acides humiques par rapport aux acides humiques synthétiques Fluka, pour une excitation à 330 nm.	94
Figure 32. Évolution de la teneur en eau mesurée par T.D.R. en fonction de la température d'un échantillon saturé de poudre de borosilicate	98
Figure 33. Représentation schématique de la station de suivi hydrologique de la zone insaturée du sol.	98
Figure 34. Schéma du dispositif général pour les essais hydriques en infiltration et drainage.....	99

Figure 35. Courbes de percée de l'eau tritiée dans le sable de l'horizon A1-A2 des Landes de Gascogne total et lessivé.	102
Figure 36. Interaction de la fluorescéine avec la fraction argilo-humique du sable des Landes	102
Figure 37. Courbes de percée expérimentales et simulées par METIS d'eau tritiée dans un sable lessivé	103
Figure 38. Évolution de la profondeur de la surface de la nappe aux forages A et C sur le TEE en fonction de la pluviométrie, pour la période de sept. 1995 à sept. 1996.	104
Figure 39. Les écoulements de la nappe superficielle plioquaternaire sur le Terrain d'Expérimentation Extérieur	105
Figure 40. Enregistrement des écoulements dans la zone insaturée des Landes de Gascogne pour la période de septembre à octobre 1999.	107
Figure 41. Courbes de rétention d'eau $h(\theta)$ en régime d'infiltration et de drainage pour l'horizon A1-A2 du Sable des Landes.	109
Figure 42. Courbe de conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau dans l'horizon A1-A2 du Sable des Landes.	111
Figure 43. Comparaison des courbes de passage observées et simulées pour le front d'infiltration consécutif à l'épisode pluvieux du 27/12/99, pour des points situés entre 50 cm et 200 cm de profondeur.	111
Figure 44. Modélisation de l'infiltration dans le sol de la lame d'eau consécutive à l'épisode pluvieux lié à la tempête du 27 décembre 1999.	113
Figure 45. Les agrégats particuliers du sable de l'horizon A1-A2	116
Figure 46. Photographie en microscopie électronique à balayage de l'encroûtement de grains de quartz et de feldspaths provenant de l'horizon A1-A2 et C.	117
Figure 47. Place des conditions géochimiques du podzol des Landes (carré gris) dans l'échelle des potentiels redox critiques des espèces stables (à pH 7).	118
Figure 48. Diagramme Eh-pH du fer en comparaison des conditions géochimiques du TEE.	118
Figure 49. Courbes de percée de colloïdes naturels et de colloïdes d'acides humiques Fluka (100 et 1000 mg/l) dans le sable A1-A2 lessivé saturé, en fond géochimique constant	124
Figure 50. Courbes de percée de colloïdes naturels et de colloïdes d'acides humiques Fluka (100 mg/l) dans le sable A1-A2 total saturé, en fond géochimique constant.	124
Figure 51. Courbes d'élution d'une suspension de particules de latex (0.21 μm - 100 mg/l) dans le sable d'Entraigues, en fonction de la force ionique (de $<10^{-5}$ à 10^{-2} M).	128
Figure 52. Évolution du pH en sortie d'une colonne de sable total A1-A2 en fonction du nombre de renouvellements du volume d'eau V_0 dans la colonne.	128
Figure 53. Effet de la variation de force ionique sur la restitution de colloïdes de substances humiques naturelles dans le sable de l'horizon A1-A2 lors de brusques variations de la force ionique de l'éluant.	131
Figure 54. Transport d'acides humiques synthétiques (100 mg/l) dans une colonne de sable de l'horizon A1-A2.	131
Figure 55. Courbe de percée de colloïdes de latex dans une matrice sableuse, avec une mobilisation marquée des colloïdes suite à l'injection d'eau pure à faible force ionique dans la colonne.	132
Figure 56. Effet de la salinité et de la concentration en colloïdes sur le transport et la stabilité des colloïdes naturels dans le sable des Landes.	134
Figure 57. Le milieu naturel des Landes se caractérise par la présence de trois pôles géochimiques distincts et de gradients d'acidité et de potentiel redox élevés entre chaque pôle.	136
Figure 58. Les mouvements de matière, et les principaux processus hydrogéochimiques, dans le podzol des Landes lors des régimes d'étiage et de crue.	142
Figure 59. Isothermes d'adsorption de l'uranium dans les conditions géochimiques propres à chaque horizon du podzol landais.	156
Figure 60. Courbe de percée de l'uranium dans le sable lessivé.	156
Figure 61. Courbes de percée des acides humiques et des isotopes de l'uranium dans le sable humifère total, lors d'un créneau long (100 V_0) de nitrate d'uranyle appauvri.	159
Figure 62. Corrélation entre l'augmentation du pH et la restitution d'uranium en fonction du volume circulé dans la colonne.	162
Figure 63. Mise en évidence du mélange de deux pôles de concentration et de signature isotopique différentes dans l'effluent de la colonne, lors d'un essai de transport en fond géochimique constant.	162
Figure 64. Courbes de percée des acides humiques, de ^{233}U , de ^{235}U et de ^{238}U dans le sable humifère total, lors d'un créneau (5 V_0) d'eau de nappe saline dopée en ^{233}U	167
Figure 65. Courbes de percée des acides humiques, de ^{233}U , de ^{235}U et de ^{238}U dans le sable humifère total, en réponse à une injection créneau ($V/V_0 = 0$ à 4) d'eau de nappe saline dopée en ^{233}U et en colloïdes naturels	168

Figure 66. Profils de teneur en $^{23}\text{U}^3$ et ^{238}U dans une colonne de sable des Landes après une expérimentation de traçage à l' ^{233}U	170
Figure 67. Cartographie de la répartition superficielle de ^{238}U sur le T.E.E.	176
Figure 68. Répartition des éclats d'uranium métalliques à la surface du sol	177
Figure 69. Histogramme de distribution de la taille des fragments autour de cinq éclats d'uranium de la zone C1 du TEE.	178
Figure 70. Diffractogrammes de poudre des composés formant le cortex d'altération des fragments d'uranium métal de la zone C1 du TEE.	178
Figure 71. Évolution de la concentration en uranium lors d'un essai de dissolution sous flux d'eau constamment renouvelé.	180
Figure 72. Histogramme des fréquences de concentration en uranium dans les sols de la zone C1 du TEE.	180
Figure 73. Évolution de la concentration en uranium des sols de la zone C1 avec la profondeur.	182
Figure 74. Relation entre la concentration totale en uranium et la valeur du rapport isotopique pour les sols du profil C1-N.	182
Figure 75. Profil de distribution de l'uranium dans le sondage non labouré C1-N de la zone C1. La cartographie de distribution est exprimée en log de la concentration en uranium ($\mu\text{g/g}$).	183
Figure 76. Cartographie du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ autour d'un fragment source d'uranium dans le sondage C1-N de la zone C1.	185
Figure 77. Comparaison du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ des eaux de nappe avec la concentration en U total.	185
Figure 78. Concentration en uranium dans la nappe superficielle du TEE en période d'étiage (octobre 1996) et en période de crue (novembre 1997).	187
Figure 79. Concentration en uranium ($\mu\text{g/l}$) des eaux de drains aux points Q3, Q5 et dans le drain nord de la zone C1 ; en fonction du volume d'eau écoulé et de la pluviométrie sur le site.	191
Figure 80. Diagrammes de prédominances de l'uranium dans un espace Eh-pH, avec indication des conditions propres à chaque compartiment du milieu naturel sur le site.	191
Figure 81. Diagrammes de prédominance de l'uranium à 25°C dans l'eau moyenne du TEE pour Eh = + 350 et +1 mV.	193
Figure 82. Équilibres de solubilité de la schoepite et de l'uraninite dans une eau moyenne du TEE contenant 10 $\mu\text{g/l}$ d'uranium, en fonction du pH et du potentiel redox.	195
Figure 83. Influence de la concentration en uranium sur la précipitation de la schoepite dans les eaux de surface à pH 6, pour une teneur en carbonates dissous à l'équilibre avec l'atmosphère.	195
Figure 84. Évolution de la solubilité de la schoepite à 25°C, pour un potentiel redox de 250mV, en fonction du pH et des carbonates. (A) diagramme total (B) coupes particulières pour quelques concentrations en CO_2 dissous.	197
Figure 85. Diagrammes de prédominance comparés de l'uranium et du fer dans un espace Eh-pH sans (A) et avec (B) précipitation des phases solides, pour une concentration totale en uranium de 10 $\mu\text{g/l}$ ($\sim 4 \cdot 10^{-8}$ M) et à l'équilibre avec l'atmosphère ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm).	199
Figure 86. Synthèse de la géochimie de l'uranium dans le podzol des Landes.	223
Figure 87. Trajectoires hydrogéochimiques possibles pour l'uranium dans le milieu naturel des Landes de Gascogne, dans un espace Eh-pH.	223
Figure 88. Schéma théorique intégrant la migration de l'uranium dans le cadre hydrogéochimique du podzol des Landes de Gascogne en période de crue et en période d'étiage.	224

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1. Stratigraphie et faciès détaillé des deux formations les plus superficielles à l'aplomb du site, depuis la surface du sol jusqu'à 20m de profondeur.	33
Tableau 2. Composition moyenne en éléments majeurs des différents horizons du Sable des Landes, obtenue par fluorescence X, et exprimée en % massique.	37
Tableau 3. Propriétés physiques du sable des Landes (horizon A1-A2) mesurées en laboratoire (A) et sur le terrain (B).	42
Tableau 4. Composition du fond géochimique après équilibration avec le sable des différents horizons du podzol du TEE. Les concentrations sont exprimées en mg/l.	46
Tableau 5. pH et potentiel redox de l'eau de nappe à l'équilibre avec différentes fractions du sable de l'horizon A1-A2.	47
Tableau 6. pH de l'eau de nappe à l'équilibre avec le Sable Jaune, ou Sable des Landes s.s. (horizon C du podzol).	48
Tableau 7. Débits d'eau mesurés sur les exutoires des eaux de drainage du TEE, lors de la période hivernale 1996/1997.	49
Tableau 8. Estimation des volumes d'eau mensuels sortis du TEE vers la Leyre entre octobre 1996 et avril 1997, en milliers de m ³	52
Tableau 9. Caractéristiques moyennes des eaux de surface (drains et mares) sur le TEE.	53
Tableau 10. Caractéristiques chimiques mesurées in situ de drains actif et dormant, ainsi que d'une mare temporaire dans la zone C1, en comparaison avec les propriétés d'une eau de pluie.	54
Tableau 11. Caractéristiques moyennes des eaux de la nappe superficielle sur le TEE.	55
Tableau 12. Caractéristiques chimiques comparées des eaux souterraines selon l'origine de la mesure.	56
Tableau 13. Valeur des abondances isotopiques de l'uranium naturel.	72
Tableau 14. Propriétés physiques, chimiques et minéralogiques des horizons du podzol.	91
Tableau 15. Composition et propriétés des eaux interstitielles des horizons du podzol des Landes, ainsi que de l'eau de nappe utilisée pour les essais en colonne.	91
Tableau 16. Caractéristiques des colonnes d'essai.	92
Tableau 17. Synthèse des erreurs moyennes absolues sur les mesures TDR brutes et corrigées en fonction des types de sonde et de matériau étudiés.	97
Tableau 18. Paramètres hydrodynamiques expérimentaux du sable total et du sable lessivé, déterminés dans les colonnes d'essai, en fonction du type d'injection réalisée.	100
Tableau 19. Paramètres hydrodynamiques ajustés grâce au code METIS lors de la modélisation des courbes de percée de la Figure 35.	100
Tableau 20. Valeurs des paramètres de Van Genuchten utilisées dans l'ajustement des courbes de rétention d'eau et de conductivité hydraulique pour l'horizon A1-A2 et le Sable des Landes de Gascogne.	110
Tableau 21. Comparaison des valeurs de perméabilité (m/s) à saturation pour le Sable des Landes utilisées dans les modèles en colonne et les modèles de terrain.	112
Tableau 22. Composition d'une eau de nappe enrichie en colloïdes au contact de l'horizon A1-A2, après séparation par filtration à 0,45 µm et centrifugation.	120
Tableau 23. Propriétés et composition des différentes solutions d'injection utilisées dans les essais de transport de colloïdes naturels en colonne.	132
Tableau 24. Valeurs du pH et du potentiel redox dans les trois pôles géochimiques utilisés pour la détermination de la spéciation de l'uranium.	135
Tableau 25. Protocole de préparation des échantillons d'eaux naturelles en vue de l'analyse d'uranium par ICP-MS.	148
Tableau 26. Propriétés et composition des différentes solutions d'injection (N°1 à 4) utilisées dans les essais de transport de l'uranium en colonne.	149
Tableau 27. Coefficients de rétention expérimentaux de l'uranium sur des différents horizons du Sable des Landes, en fonction du pH et de la fraction granulométrique.	151
Tableau 28. Bilan massique sur l'essai de transport d'uranium dans l'eau de nappe à travers le sable humifère total en fond géochimique constant.	165

Tableau 29. Bilan massique du transport d'uranium (en μg) et des substances humiques (en unités de fluorescence) dans le sable humifère - expérimentation de la Figure 67.....	170
Tableau 30. Bilan massique du transport d'uranium dans le sable humifère - expérimentation de la Figure 66.....	171
Tableau 31. Activités spécifiques, concentration en uranium total et rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ d'échantillons de sols prélevés dans la région du TEE.....	179
Tableau 32. Valeurs du fond géochimique en uranium mesuré sur les différents horizons du podzol dans le site du TEE hors zone contaminée (sondage C1-S), pour la fraction totale et la fraction fine ($< 50 \mu\text{m}$) des échantillons).....	181
Tableau 33. Estimation de la vitesse moyenne de migration de l'uranium depuis un fragment source pour trois durées moyennes d'altération hypothétiques.....	184
Tableau 34. Quelques valeurs régionales de concentrations en uranium dans la nappe superficielle des Landes de Gascogne, exprimée en $\mu\text{g/l}$	186
Tableau 35. Concentrations en uranium dans la nappe superficielle du TEE en période d'étiage et de crue.....	188
Tableau 36. Quelques valeurs régionales de concentrations en uranium dans les eaux de rivière et de mare dans les Landes de Gascogne, dans le bassin versant de la Leyre et du Bassin d'Arcachon.....	189
Tableau 37. Concentrations moyennes en uranium des eaux de drains du TEE en période de crue (période d'octobre 1996 à mars 1997).....	189
Tableau 38. Concentrations moyennes en uranium des eaux des mares dans la zone C1 du TEE (période d'octobre 1996 à mars 1997).....	190
Tableau 40. Teneurs en uranium dans les sédiments des mares et des drains.....	190
Tableau 40. Concentrations moyennes en uranium dans les sables et les eaux de l'aquifère superficiel des Landes de Gascogne, en présence et en l'absence de contamination anthropique.....	211
Tableau 41. Estimation de coefficients de rétention apparents de terrain dans l'aquifère superficiel des Landes, et comparaison avec les valeurs mesurées en batch.....	212

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La zone non saturée d'un sol constitue l'interface entre l'atmosphère et la nappe phréatique. De par cette position particulière, il y existe de nombreux gradients de natures géochimique, hydrologique et biologique qui sont autant de moteurs dans les processus de transfert de matière. Dans le cas de l'apport d'un polluant à la surface du sol, la rapidité des transferts d'eau et le type de mécanisme de transport sont les facteurs critiques qui déterminent l'efficacité de la zone non saturée dans son rôle de barrière de confinement, et par-là même contrôlent le risque de contamination de la nappe phréatique. Toutefois, ce rôle filtrant du sol ne peut s'exprimer pleinement qu'en l'absence de courts-circuits hydrologiques (ruissellement de surface, fracturation, drainage...) ou géochimiques (acidité de l'eau, transport colloïdal...), qui sont favorables à l'augmentation des capacités de transport. Dans ce contexte, la nature du polluant incriminé est déterminante.

L'uranium est présent à l'état naturel dans beaucoup de formations géologiques en tant qu'élément trace, parfois concentré par des processus géochimiques variés (hydrothermalisme, évaporation, concentration organique, sédimentation...). Les minerais d'uranium sont principalement formés de pechblende (oxyde composite d'uranium et d'autres radioéléments, comme le thorium) ou d'uraninite (UO_2). A la suite de la dissolution de minerais d'uranium par les agents météoriques, le transport dans les milieux aquatiques naturels s'exprime par des teneurs en uranium qui peuvent être élevées dans les rivières ou les nappes phréatiques, surtout à proximité de massifs granitiques ou de gisements d'uranium.

Les propriétés radioactives de l'uranium en font un combustible nucléaire utilisé pour des applications tant civiles que militaires. Certaines de ses propriétés physiques (densité, etc. ...) permettent son emploi dans la fabrication d'armes. L'uranium est ainsi manipulé dans de nombreux sites industriels civils ou militaires, confinés ou à l'air libre.

Des contaminations locales d'eaux, de sols ou de sédiments par de l'uranium ont été observées à proximité d'exploitations minières (Brown et al., 1998), de sites de stockage de déchets (Dhoum et Evans, 1997), d'installation d'enrichissement (Yoshida et al., 2000), ou de sites d'essais balistiques ou de détonique (US Army Corps of Engineers, 1997). La toxicité de l'uranium provient de ses propriétés chimiques et radioactives. Dans le cas d'uranium naturel ou appauvri, la radiotoxicité est faible (AEPI, 1995) et provient surtout d'une exposition interne aux rayonnements alpha. Par contre, la toxicité chimique est importante, surtout dans le cas des composés très solubles et facilement transférables. Les risques liés à une ingestion ou une inhalation sont essentiellement de nature cancérigène, ou mutagène (Durakovic, 1999).

Depuis une trentaine d'années, la réalisation d'essais pyrotechniques a entraîné la dispersion de fragments d'uranium métallique à la surface du sol, dans un site du Commissariat à l'Énergie Atomique, dans les Landes de Gascogne. L'opportunité de pouvoir étudier la migration de l'uranium à l'échelle d'un site naturel est le point de départ de cette étude.

Bien que la contamination en masse soit limitée aux 20 premiers centimètres du sol, on observe un marquage des eaux de la nappe phréatique à plusieurs kilomètres de la source d'uranium. L'objectif de ce travail de recherche est d'identifier les processus responsables de la

migration de l'uranium sur le site, et d'évaluer leurs importances respectives. Les questions centrales qui sont attachées à cette étude sont :

- Quels est l'effet de la variabilité spatiale et temporelle des conditions géochimiques et hydrodynamiques dans le sol et le milieu aquatique sur les modalités de migration de l'uranium ?
- Le contrôle du transport de l'uranium est-il de nature géochimique, ou hydrologique ?
- Quel est le rôle des fractions particulières et colloïdales dans le transport réactif de l'uranium ?
- Quelle est la part des processus de transport colloïdaux dans le schéma global de transport de l'uranium ?

Une description détaillée des caractéristiques géologiques, pédologiques, géochimiques et hydrogéologiques du site d'étude est donnée dans la Partie 1 de cette étude.

Les notions de base sur le transport physique de l'eau, la géochimie et le transport de l'uranium dans les milieux naturels sont rappelées dans la Partie 2.

Un premier volet de ce travail de recherche (Partie 3) s'attache à la caractérisation de la géochimie et de l'hydrodynamique dans les divers compartiments du milieu naturel, et des connexions qui les relient. Le sol sableux des Landes de Gascogne est un podzol, dont la dynamique géochimique est contrôlée par des processus de lessivage et d'accumulation. Ces processus se rencontrent à des degrés variés dans tous les sols, ce qui rend leur étude dans les Landes adaptée à la description d'un processus global. L'interaction du complexe absorbant du sol, formé par agrégation des substances humiques et des argiles, avec la surface des grains du sable modifie les propriétés du sol (Labonne-Wall et al., 1997). Ce processus confère au milieu une grande sensibilité aux variations de paramètres chimiques comme l'acidité, ou la force ionique (Murphy et al., 1992), provoquées par les régimes d'écoulements transitoires de l'eau lors de son infiltration dans la zone insaturée. L'observation et la mesure de cette infiltration sur le terrain mettent en évidence des temps de transfert de l'eau réduits, dans un régime d'écoulement à seuils fortement dépendant de la pluviosité.

Dans un deuxième temps (Partie 4), la détermination du schéma de distribution de l'uranium sur le terrain permet d'examiner son intégration dans la dynamique du système naturel. La corrosion et l'oxydation de l'uranium métallique par l'eau de pluie entraînent la formation de composés solubles, mobilisables pour le transport. En milieu oxydant, la spéciation de l'uranium en phase aqueuse est dominée par la compétition mutuelle de plusieurs ligands, qui peuvent interagir entre eux ou avec les constituants du sol. Dans les sols, l'uranium est généralement décrit comme un élément peu mobile, rapidement fixé à la surface des solides (voir Ragnarsdottir et Charlet, in press). La rétention de l'uranium dans les sols est fonction de leur composition. Lorsque ceux-ci comprennent de l'argile, des substances humiques ou ferri-fères, l'importance des réactions de sorption peut réduire le risque de voir une éventuelle contamination s'étendre (Del Nero et al., 1999). Toutefois, la réversibilité des réactions de sorption (Braithwaite et al., 1997) et de brusques modifications des conditions chimiques du milieu (Gabriel, 1998) sont susceptibles de provoquer une remobilisation de l'uranium dans le milieu aquatique.

Il existe un risque de voir la mobilité de l'uranium augmentée par l'existence d'un vecteur très rapide : les particules et colloïdes, entités de taille micro ou nanoscopique à forte surface spécifique, qui migrent généralement à la vitesse de l'eau (van der Lee et al., 1994). Plusieurs

études de site ont démontré une migration importante de radionucléides dans les sols, alors que les modèles prédisaient une migration de l'ordre du millimètre (Penrose et al., 1990). Ces radionucléides se sont révélés associés à des colloïdes présents dans les eaux souterraines et qui en facilitent le transport (Thompson, 1997). L'association de l'uranium avec des complexants organiques ou inorganiques dans les eaux naturelles de rivière (Porcelli et al., 1997), ou de nappe (Read et al., 1998; Zeh et al., 1997), ou dans des colonnes de laboratoire (Kohler et al., 1996) est reconnue pour favoriser sa migration. En milieu réducteur, la réduction de l'U(VI) par des bactéries (Abdelouas et al., 1998a) ou du Fe(II) adsorbé (Liger, 1996) peut s'accompagner de la formation de chaînes polymérisées d'hydroxydes d'U(IV) qui facilitent son transport (van der Lee et al., 1992). Ces processus redox sont susceptibles de se produire dans les sols à forte activité bactérienne, ou dans les zones de battement de nappe, réduisant ainsi l'efficacité de la zone non saturée dans la rétention de l'uranium.

Dans la Partie 4 de ce travail, le principe d'une mobilité de l'uranium accrue par les colloïdes naturels est discutée au travers des résultats obtenus sur les observations de terrain et les expérimentations de laboratoire, en comparaison aux travaux réalisés à ce jour par d'autres auteurs.

PARTIE 1.

DESCRIPTION DU SITE D'ÉTUDE

PARTIE 1. DESCRIPTION DU SITE D'ÉTUDE

11. PRÉSENTATION GÉNÉRALE

Depuis une trentaine d'années, le site du Terrain d'Expérimentation Extérieur (TEE) du Centre d'Études Scientifique et Technique d'Aquitaine (CESTA), l'un des sites de recherche du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA – Direction des Applications Militaires), est utilisé pour réaliser des expérimentations de qualification d'armes. Certains essais à caractère pyrotechnique ont entraîné la dispersion à la surface du sol de divers métaux dont de l'uranium naturel et de l'uranium appauvri. Le site du TEE est situé dans le Parc Régional des Landes de Gascogne, à 70 km au sud de Bordeaux, à cheval sur les départements de la Gironde (au nord) et des Landes (au Sud), et entre les villages de Belin-Beliet et Saugnacq-et-Muret. La localisation des centres CEA du CESTA et du TEE est donnée dans la Figure 1.

Le centre du CESTA, situé à 25 Km au nord-est du TEE. Le contexte pédologique et climatique des deux centres est identique. Certaines mesures météorologiques et hydrologiques, réalisées pour des raisons pratiques sur le CESTA, seront utilisées en complément des données recueillies sur le TEE. Le relief est plat, bien que le TEE soit situé sur le flanc nord d'un dôme très aplati d'environ 10 km de large, culminant à 51 m au-dessus du niveau de la mer. Une carte du site est présentée Figure 2. Les zones d'essai C1 et C2 sont les principales zones pyrotechniques, où ont été réalisés les essais utilisant de l'uranium.

12. CLIMAT, VÉGÉTATION ET AMÉNAGEMENTS

121. CLIMAT ET PLUVIOMÉTRIE

Le climat est de type océanique méridional, relativement humide. Il se caractérise par de faibles écarts de température et une pluviométrie abondante, assez uniformément répartie tout au long de l'année. La Figure 3 reporte les pluviométries mensuelles sur le site du TEE, mesurées dans un pluviomètre entre les années 1990 et 1996, ainsi que la moyenne des pluviométries mensuelles sur cette même période. Le total des précipitations annuelles varie de 800 mm pour les années sèches, à 1250 mm pour les années pluvieuses. La pluviosité annuelle moyenne, établie entre 1990 et 1995, est de 1014 mm. L'intensité moyenne des pluies les plus importantes varie entre 5 et 15 mm en 4 heures, ce qui correspond à un flux d'eau surfacique moyen de 3.10^{-7} à 1.10^{-6} m/s/m².

a. Évapotranspiration et pluviosité efficace

L'évapotranspiration (ETP) est estimée par la méthode de Penman (voir dans Musy et Soutter, 1991) à partir de mesures météorologiques (température, ensoleillement, pluviosité ...) réalisées sur les sites du TEE et de l'aéroport de Mérignac. Les données d'ETP sont comparées à celles de la pluviosité pour la période de septembre 1995 à septembre 1996 dans la Figure 4. La pluie efficace est définie comme le rapport de la lame d'eau infiltrée sur la pluviosité totale, exprimée en pourcentage. La lame d'eau infiltrée est nettement positive en hiver, mais négative en été où le bilan d'eau est déficitaire, avec une évaporation dominante. Par contre, les lames d'eau infiltrées en hiver peuvent atteindre 150mm par mois. Durant les épisodes orageux de la fin de l'été, les précipitations localement fortes peuvent compenser l'évaporation et provoquer des infiltrations.

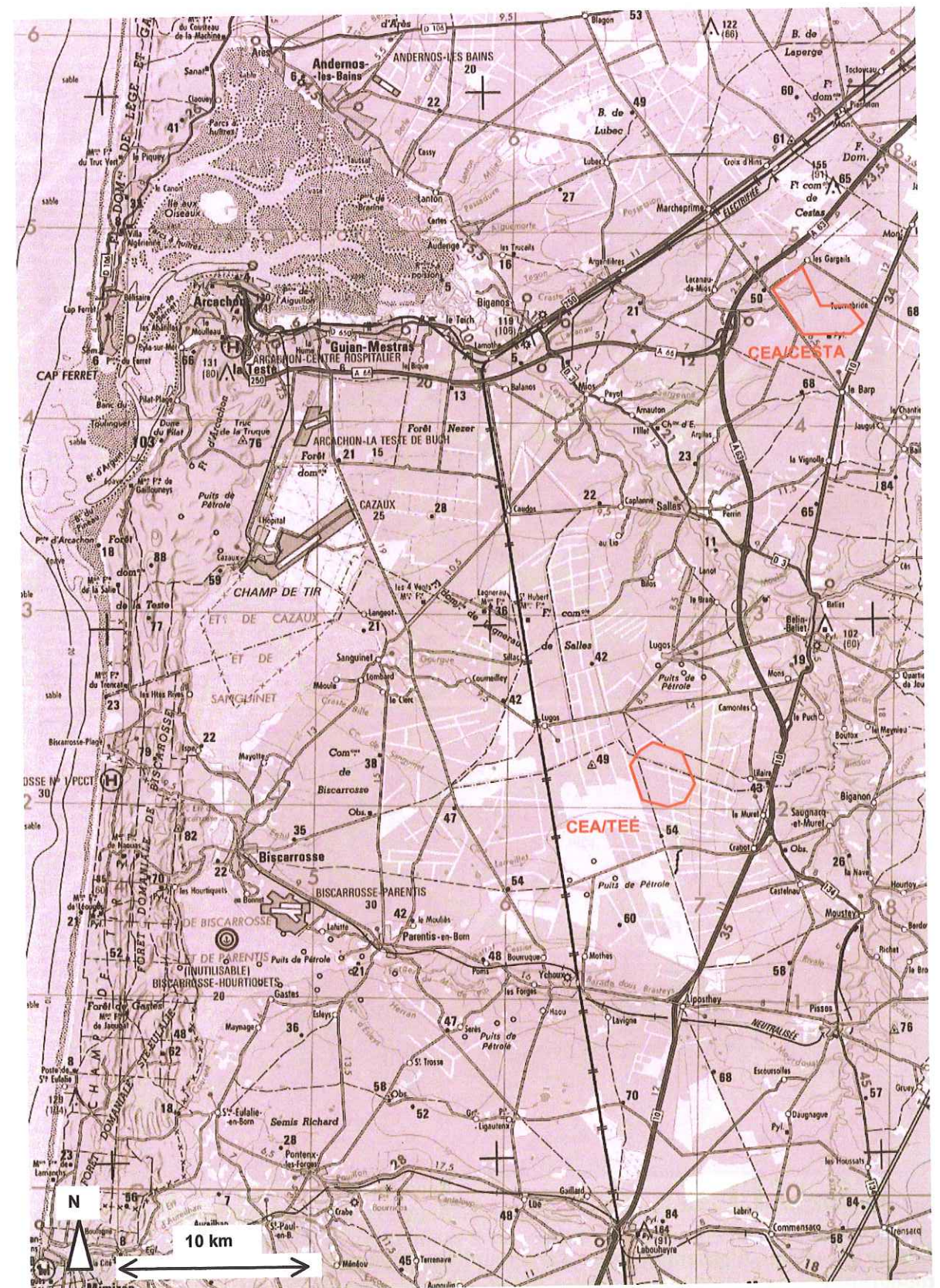


Figure 1. Localisation des centres du CESTA et du TEE sur la carte topographique au 1/250000 de la région d'Arcachon (source IGN).

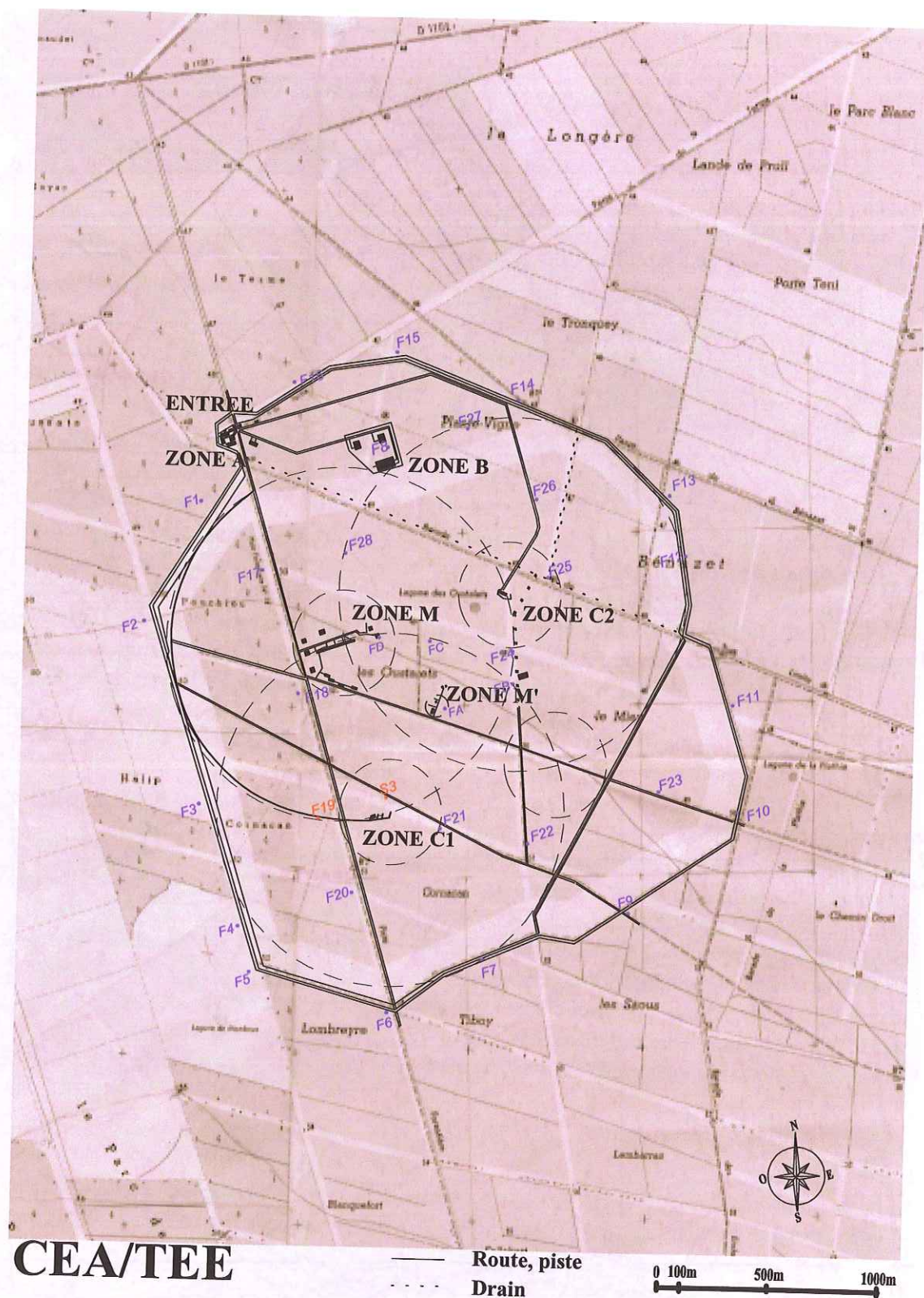


Figure 2. Plan d'ensemble du Terrain d'Expérimentation Extérieur sur la carte topographique au 1/25000 de Belin-Beliet (33) (Source IGN), et position des forages pompiers (série F) et du piézomètre S3. Celui-ci, ainsi que le forage F19 (en rouge), ont été utilisés comme forages de référence pour les essais géochimiques.

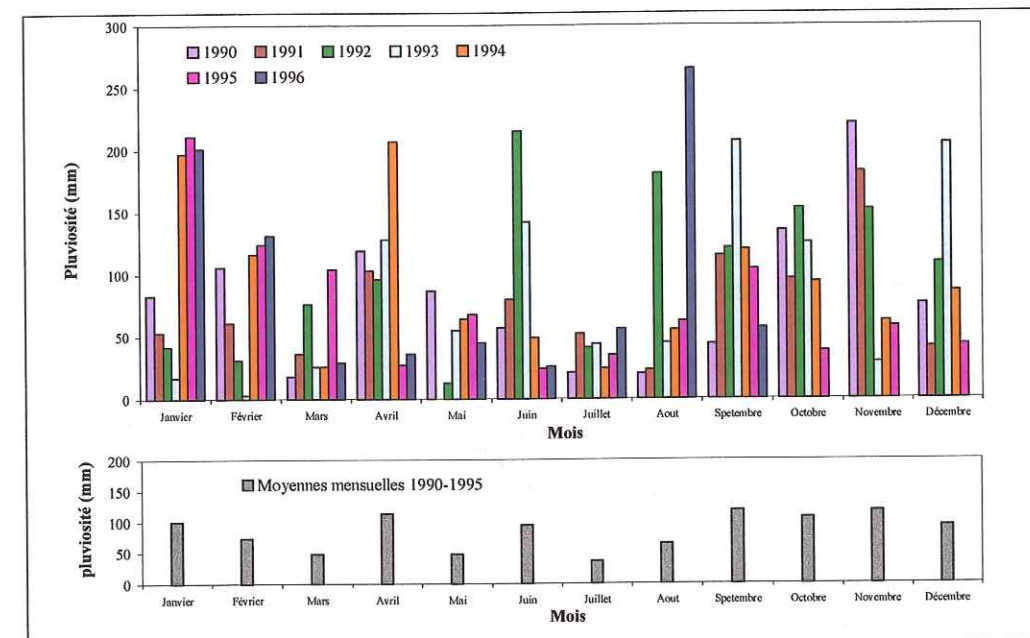


Figure 3. Intensité de la pluviosité moyenne mensuelle sur le site du TEE pour la période Jan. 1990 – Sept. 1996. La pluviosité est maximum entre septembre et janvier (~100mm) et minimum entre mai et juillet (~50 mm)(Source Météo-France)

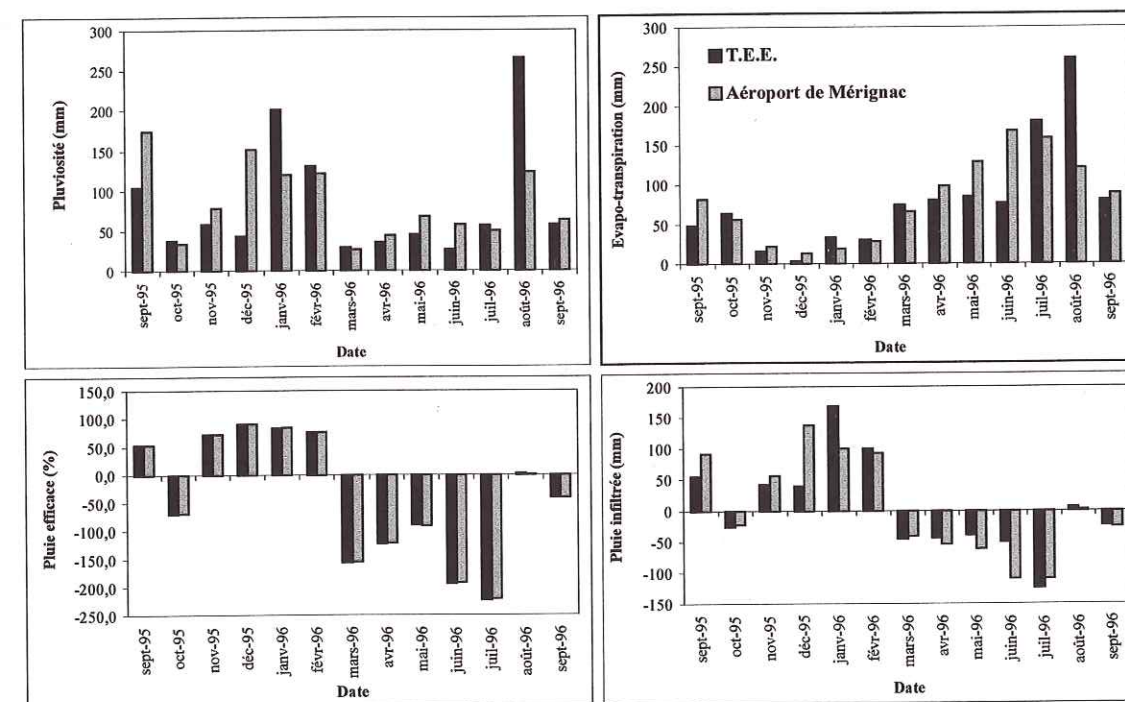


Figure 4. Bilans hydriques comparés du TEE et de l'aéroport de Mérignac (Bordeaux). Le bilan est essentiellement déficitaire de mars à septembre, la bonne corrélation des données entre Mérignac et le TEE montre l'homogénéité spatiale du climat océanique dans la région landaise. Mesures données pour la période du 09/95 au 09/96. (Source Météo-France).

122. VÉGÉTATION

La végétation du domaine sableux landais est dominée par le pin maritime, dont les vastes forêts remontent aux boisements intensifs qui ont été encouragés durant la seconde moitié du 19^e siècle pour améliorer le drainage de terrains initialement composés de landes et de marais. On retrouve des reliquats de peuplements végétaux datant de la période antérieure au boisement, et composés de grands chênes. La végétation des sous-bois est toujours dominée par des espèces acidifiantes (bruyère cendrée, callune, brande, ajonc d'Europe, ajonc nain, fougère-aigle) sur les sols les mieux drainés, alors que les zones humides sont envahies par la molinie. L'humus produit par cette couverture végétale est de type *mor* (Platel, 1992). Le domaine landais a été mis en valeur par la sylviculture, mais de plus en plus d'espace est actuellement consacré à la culture du maïs.

123. AMÉNAGEMENTS

Le remaniement du milieu naturel par l'homme se traduit essentiellement au TEE par la présence :

- de nombreux drains profonds de 1 à 2m, qui assèchent les zones marécageuses et évacuent le surplus d'eau provenant des remontées de la nappe superficielle en période de crue,
- d'une déstructuration des 20 premiers centimètres de sol suite à un labour, dans les zones périphériques des dalles de tir, en prévention des incendies,
- de remblais hauts de plusieurs mètres, sous les routes et les zones d'essai,
- de pare-feu, larges zones débroussaillées et fréquemment labourées sur 20 cm de profondeur.

Les forages utilisés pour le suivi de la géochimie des eaux sont essentiellement de trois types :

- des forages pompiers (série F 1..28) : ce sont des forages non lanternés de 15m de profondeur, permettant le pompage d'eau de la nappe superficielle,
- un piézomètre lanterné (S3) : profond de 10m, il permet l'échantillonnage de la nappe superficielle,
- de mini-piézomètres lanternés (séries Z, HZ et D : entre 1 et 6m de profondeur) permettant l'échantillonnage de la nappe superficielle en crue au contact des horizons supérieurs du sol. Ils sont principalement installés dans les zones C1 et C2 du site, exposées aux retombées d'uranium.

13. GÉOLOGIE DES FORMATIONS SUPERFICIELLES

Formant un triangle au centre du Bassin Aquitain, la région des Landes est d'âge géologique relativement récent. Elle s'est constituée au cours de la fin du tertiaire et au début du quaternaire, lors du comblement final du Bassin Aquitain.

131. ORGANISATION ET FONCTIONNEMENT D'UN PODZOL

La partie superficielle du sable des Landes de Gascogne est podzolisée (Casenave, 1970; Platel, 1992) sous l'action d'une végétation particulière à éricacées, acidifiante, de type lande à bruyère ou à callune (*podzol humo-ferrugineux*), ou d'une forêt de résineux (*sols podzoliques*). Une description détaillée du processus de podzolisation est donnée dans Courchesne et Hendershot (1997), Duchaufour (1991), Lundstrom et al. (2000).

Le profil général d'un podzol est profondément différencié. En surface, l'horizon organique A₀ produit une grande quantité de composés organiques solubles et complexants. Il est prolongé par l'horizon A₁, à fins agrégats organiques mélangés au sable. Les substances organiques migrent en profondeur sur des matériaux filtrants, généralement sableux. Dans un tel milieu, siliceux, acide et à faible activité biologique, ces agents organiques complexants ne sont pas biodégradés et atteignent les horizons minéraux. Ils y renforcent l'action des ions H⁺ en solubilisant, par complexation, les ions Al³⁺ et Fe³⁺ intégrés dans les feuillets des minéraux primaires ou argileux. Sous cette action agressive, ces minéraux sont progressivement dégradés et libèrent leurs constituants, en particulier SiO₂ et Al₂O₃. Ce processus s'appelle la *complexolyse*. La présence des matières organiques interdit toute néoformation d'argiles (Duchaufour, 1991). La silice libérée migre à l'état soluble. Les ions Al³⁺ et Fe³⁺ libérés migrent sous la forme de complexes mobiles avec la matière organique (*chéluvation*). L'horizon A₂ est ainsi progressivement lessivé : il n'y reste que les quartz fins, qui lui donnent un aspect cendreuse caractéristique. Le complexe absorbant est détruit : les argiles les plus fragiles du complexe d'altération sont dégradées et solubilisées durant la complexolyse. Certaines vermiculites plus résistantes ne se dégradent que partiellement et prennent les propriétés des smectites (smectites de dégradation). Elles sont entraînées en même temps que les composés amorphes. La mobilité des complexes organo-minéraux est assurée tant que le rapport cation/anion reste suffisamment bas. Ce rapport augmente lorsque le complexe est entraîné en profondeur. Les éléments lessivés, tant organiques que minéraux, précipitent et se polymérisent dans les horizons B, sous la forme de composés amorphes. Lundstrom et al. (2000) montrent le rôle majeur de l'activité microbienne dans ce processus d'immobilisation. Les oxydes de fer et d'aluminium libres préexistants dans B (par entraînement antérieur) immobilisent les complexes mobiles par adsorption. L'oxydation et la précipitation du fer ferreux peuvent aussi participer à cette immobilisation, comme la floculation des colloïdes si la force ionique du milieu est suffisante. Les complexes immobilisés dans l'horizon B évoluent par polymérisation et séparation des constituants. Dans les profils les plus évolués, deux horizons superposés existent. L'horizon B_h est une bande noire, irrégulière, contenant 5 à 10% d'acides humiques et d'humine qui lui confèrent sa couleur foncée. Les acides fulviques et les oxydes de fer s'accumulent dans l'horizon B_s, de couleur rouille. L'alumine peut y dépasser 2% et s'associer avec la silice pour former des argiles secondaires en enrobage autour des grains de sable. La réactivité de l'horizon B est dominée par les oxydes à faible cristallinité (Karlun et al., 2000), dont la charge de surface est variable et présente une faible capacité à retenir les cations, mais une haute capacité d'adsorption d'acides faibles anioniques (type SO₄²⁻) et d'acides organiques. La réactivité des horizons B_h et B_s vis-à-vis des cations métalliques et des radionucléides semble dominée par le rôle de la matière organique colloïdale (Bunzl et al., 1998; Warwick et al., 1999). Riise et al. (2000) ont étudié la distribution de composés organiques et inorganiques en fonction de la taille dans un podzol scandinave : la matière organique des horizons A₀ et A₂ est associée à la fraction colloïdale, tandis que celle des horizons spodiques B est composée de petites molécules (taille < 1kD).

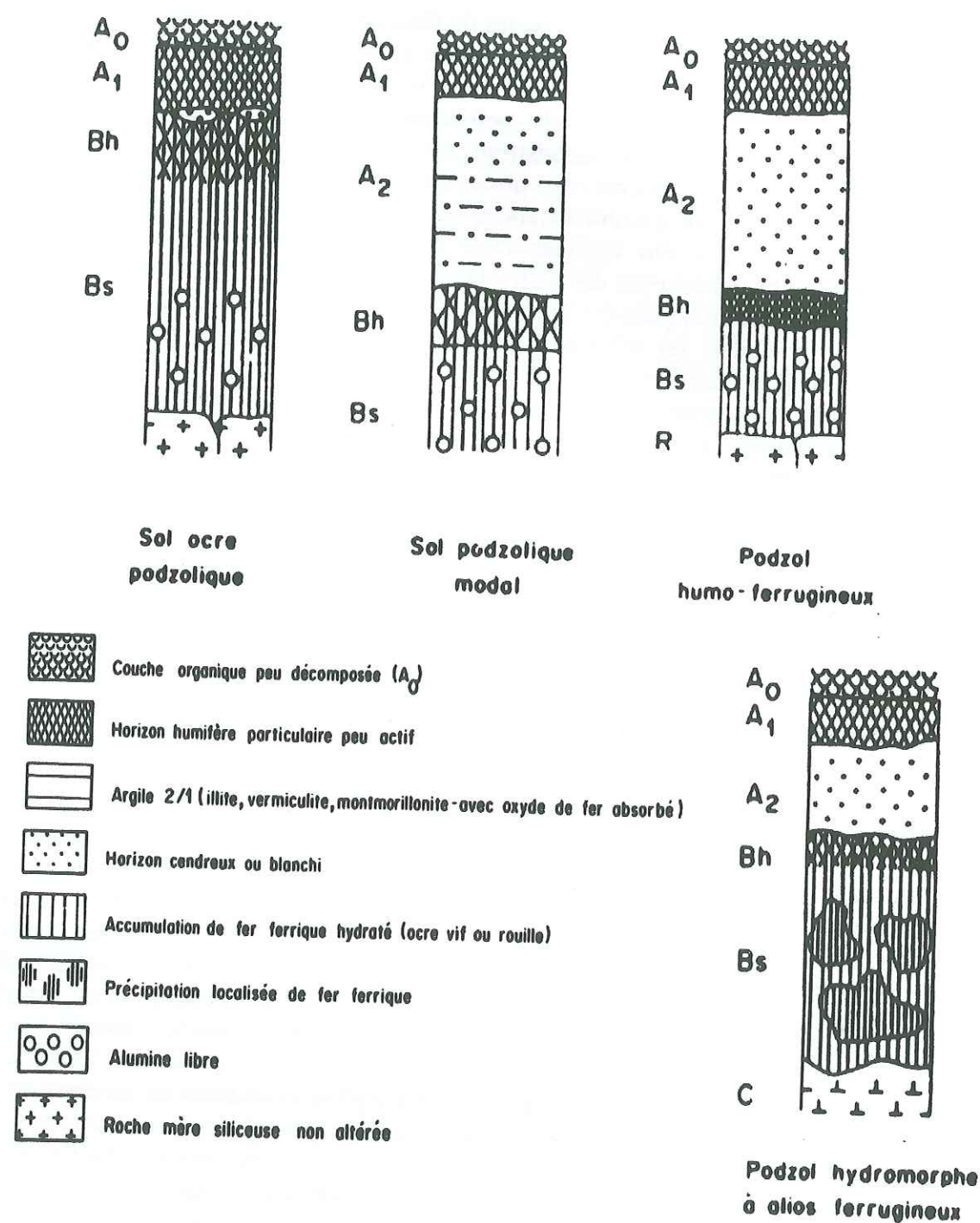


Figure 5. Profils synthétiques de podzols et de sols podzolisés en station drainée, d'après (Duchaufour, 1991).

La majorité du fer et de l'aluminium de l'horizon A_0 est associée à la fraction colloïdale des substances organiques complexantes. L'horizon A_2 contient la majeure partie de Fe, Al et Si, ces deux derniers éléments y étant essentiellement présents sous forme colloïdale. Le fer est principalement sous forme colloïdale, dans tous les horizons. Cette répartition par nature et par taille rend bien compte de l'importance des processus de ségrégation par la taille des composés lors des processus de lessivage et d'accumulation du podzol. En milieu drainé, l'aluminium, plus mobile que le fer, est entraîné vers un niveau inférieur. En milieu mal drainé (présence de nappes perchées ou de nappes superficielles permanentes), la réduction du fer dans la nappe entraîne sa forte mobilisation (*hydromorphie*), et son entraînement latéral par la nappe (Casenave, 1970). Dans ce cas, seul l'aluminium migre verticalement. La réoxydation du fer provoque la précipitation, au niveau des horizons spodiques, d'oxyhydroxydes de fer amorphes qui participent à l'induration des horizons. Sous l'influence d'une nappe permanente, pouvant affecter en certaines saisons la totalité du profil, le processus de podzolisation est donc profondément modifié. Il existe ainsi plusieurs sous-classes de sols podzolisés :

- les *podzols non (ou peu) hydromorphes* : Le profil type est celui du *podzol humo-ferrugineux* secondaire (de dégradation) le plus évolué et différencié (voir Figure 5). Dans ces podzols très évolués, le fer et l'aluminium sont souvent séparés dans les horizons B. Parmi les groupes voisins des podzols humo-ferrugineux différenciés, il faut distinguer le cas du *sol podzolique* moins évolué et à profil moins contrasté, aussi appelé le *podzol ferrugineux* ou *podzol meuble*. Le B_h y est peu exprimé et le B_s n'y est pas durci. A_0 est alors un moder, A_2 y contient encore un peu de fer (blanchâtre, mais non "cendré"). B_h et B_s y sont peu distincts. L'horizon spodique est brun, et contient 2 à 3% de matière organique.

- les *podzols hydromorphes*, ou *podzols de nappe* : Dans les zones mal drainées, une nappe permanente impose un écoulement latéral très lent. Ceci est à l'origine de podzol à alios peu évolués, où le fer ne s'accumule que très peu dans les horizons spodiques. Dans ce contexte, la podzolisation se complique d'une réduction du fer qui accroît sa mobilité. Le fer ainsi solubilisé est mobile et suit l'entraînement latéral de la nappe (Casenave, 1970). Cette forte mobilisation du fer a trois conséquences :

1. le fer libre du matériau cesse d'être un obstacle à la podzolisation, comme en podzol drainé.
2. les mobilités relatives du fer et de l'aluminium sont inversées : le fer est entraîné par la nappe, mais l'aluminium continue à migrer verticalement : il s'accumule seul dans un B_h *humique*.
3. lorsque le fer ferreux se réoxyde et précipite, après avoir parcouru de grandes distances, il prend souvent une forme cristalline et constitue un ciment très dur (alios durci). Cette accumulation d'oxydes de fer se produit dans les zones de rupture de pente, en bordure de vallée et à proximité des exutoires de la nappe. On peut alors parler de *garluche* (voir Platel et Dubreuilh, 1991). Deux groupes de podzols hydromorphes se dégagent donc : à *alios humique*, et à *alios ferrugineux*, avec de nombreuses formes intermédiaires. Les profils types de ces podzols sont donnés Figure 5.

i/ *Podzol hydromorphe à alios humique* : le profil est peu différencié, situé en amont des zones de rupture de pente. L'humus est un hydromoder (A_1 épais). A_2 est souvent peu distinct et coloré par la matière organique. B_h est brun foncé ou noir, assez dur, formé de sable cimenté par des enrobages humifères contenant de l'alumine. Quelquefois un horizon de *gley* (horizon d'insolubilisation de fer ferreux) est visible à la base de cet horizon.

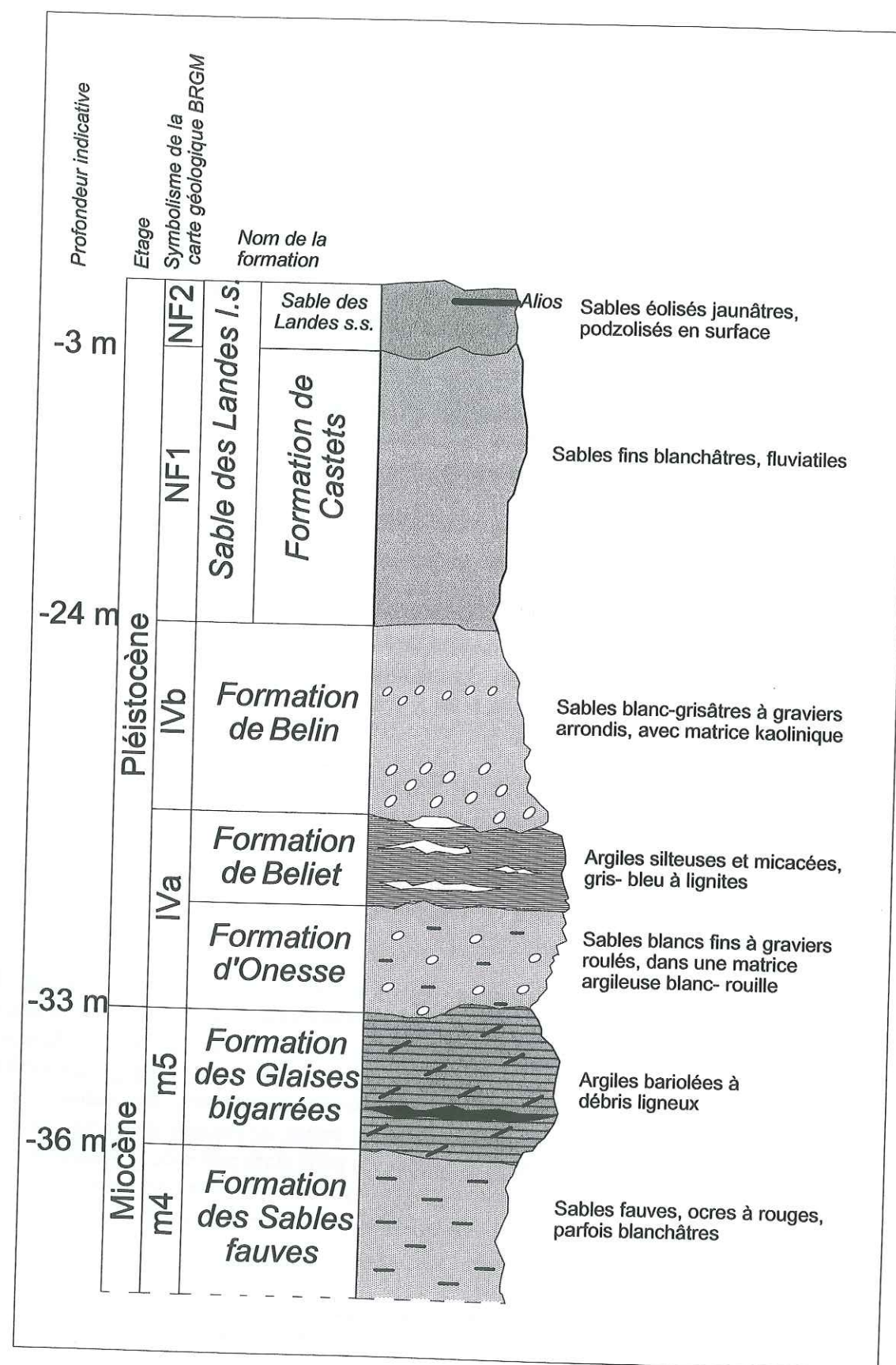


Figure 6. Les formations géologiques plioquaternaires à l'aplomb du TEE. Les résultats présentés dans le présent travail se localisent dans la formation du Sable des Landes s.s.

ii/ Podzol hydromorphe à alios ferrugineux : dans les zones de rupture de pente, l'abaissement de la nappe provoque la réoxydation du fer ferreux. Un horizon A_2 cendré apparaît, il surmonte un horizon B_h et surtout un horizon B_s très épais, caractérisé soit par des concrétions irrégulières, soit le plus souvent par une masse très dure de sable cimenté par une grande quantité de $Fe(OH)_3$ cristallin.

- les *sols podzoliques* : le profil d'un sol podzolique est beaucoup moins contrasté, car son évolution est moins poussée. L'horizon A_2 est assez peu cendré, et les horizons B_h et B_s sont peu distincts l'un de l'autre : B_h est brun, et contient peu de matière organique (2-3%)

132. STRATIGRAPHIE DES FORMATIONS SUPERFICIELLES

L'âge des formations superficielles sur le TEE est plioquaternaire. La stratigraphie régionale des formations plioquaternaires est présentée en détail dans (Platel, 1992). Le mur des formations superficielles est constitué par les formations des sables fauves et des glaises bigarrées du miocène terminal. Les formations superficielles se composent d'une alternance assez régulière de niveaux sableux épais et de niveaux silto-argileux imperméables quelquefois lignifères, dont la caractéristique majeure est leur **manque de continuité latérale** (Platel et Dubreuilh, 1991). Leur structure monotone est dominée par un plongement assez régulier des couches sableuses d'environ 2,5% vers le sud-ouest.

Tableau 1. Stratigraphie et faciès détaillé des deux formations les plus superficielles à l'aplomb du site, depuis la surface du sol jusqu'à 20m de profondeur.

Profondeur	Nature de la formation
0 à -3 m	Sable des Landes s.s. Sables fins, clairs et éolisés à grains fortement arrondis. Cette formation est atteinte par une podzolisation importante , avec un alios brun-noir, ou des garluches rouille près des exutoires. Vers le bas, la couleur rouille décroît progressivement avec la teneur en fer. Le passage avec la formation sous-jacente est progressif
entre -3 m et -20 m de profondeur	Formation de Castets Sables fluviatiles blanchâtres, fins à grossiers, peu argileux et uniquement quartzeux. La couleur s'éclaircit progressivement vers le bas en fonction de l'état d'oxydation des métaux contenus dans le sable. Localement, bancs argileux ou de lignite.

La stratigraphie des formations superficielles à l'aplomb du TEE est présentée dans le Tableau 1 et la Figure 6. Notre étude se limitant volontairement aux processus de surface, seuls les formations sableuses contenues dans les premiers mètres (Sable des Landes s.s.) sont prises en considération.

133. STRUCTURE ET GÉOCHIMIE DU PODZOL LANDAIS

Une description des méthodes de détermination et de classification des sols, ainsi que les processus fondamentaux de la pédogenèse sont donnés dans (Duchaufour, 1991). Nous utiliserons la classification française des sols de 1967 basée sur les *processus évolutifs*. Les *profils génétiques* de référence sont ceux de la Base Internationale de Référence (I.R.B.). Trois sondages pédologiques ont été réalisés dans le Sable des Landes. Les deux premiers, les sondages C1-N et C1-S, sont situés respectivement à 150m au nord et au sud-est de la dalle d'essai C1 du TEE (voir détail de la localisation sur la Figure 7). Le troisième (C500), a été réalisé le long du talus d'une rivière (craste St-Hubert) sur le site du CESTA, à une trentaine de kilomètres au nord du TEE. Dans chacun des trois sondages on retrouve une succession de niveaux sableux progressivement indurés en profondeur. La transition entre les horizons est toujours progressive, et la taille et la séquence des horizons ne sont pas identiques dans les trois sondages. Depuis la surface du sol et vers le bas, on rencontre :

- entre 40 et 80 cm d'un **horizon de sable fin gris et meuble**, parfois suivi d'un horizon de sable fin gris-blanchâtre,
- entre 20 et 80 cm d'un **horizon de sable cimenté compact noir à brun-ocre ou rougeâtre**, contenant parfois des niveaux de concrétionnements ferrugineux,
- plusieurs mètres d'un **horizon profond de sables meubles ocre jaune**, évoluant vers le blanc-jaunâtre en profondeur.

1331. Horizon A du podzol des Landes

L'horizon A est généralement divisé en deux sous-ensembles A_1 et A_2 dans un podzol. L'horizon A_1 , lorsqu'il est présent, est généralement moins épais que A_2 . Il n'est pas toujours possible de différencier ces deux horizons, aussi seront-ils considérés comme un horizon unique du fait de sa richesse relative en matière organique vis-à-vis des autres horizons. Ses propriétés physiques et chimiques sont soumises à une certaine hétérogénéité (Argoud, 1999). La distribution granulométrique de l'horizon A1-A2 (voir Figure 8), montre un d_{10} égale à environ 100 μm , et un d_{50} se situe aux alentours de 150-200 μm . On remarque la présence d'environ 2 à 3% de particules fines, dont la taille s'étend entre 5 et 20 μm . La morphologie des grains est généralement arrondie (Figure 10), témoignant ainsi de l'érosion des grains lors du transport qui a accompagné la mise en place des dépôts sableux, et de l'érosion éolienne qui lui a fait suite (Platel et Dubreuilh, 1991). La composition minéralogique de l'horizon A1-A2 a été déterminée par diffraction de rayons X (diffractomètre Phillips PW 1730, 40 mV, 40 mA, Cu $K\alpha$). Les diffractogrammes de poudre de la fraction totale du sable de l'horizon A1-A2, ainsi que des fractions fines < 40 μm et < 10 μm sont reportés dans la Figure 11. L'ensemble des diffractogrammes sont caractéristiques du quartz (α), minéral dominant dans tous les échantillons. Des raies de feldspaths potassiques et calco-sodiques sont également présentes, mais ces minéraux sont moins abondants que le quartz. Enfin, des pics secondaires, moins intenses, laissent présager la présence de minéraux argileux du groupe des muscovites et illites, voire de la kaolinite, sans pouvoir toutefois en permettre l'identification très précise.

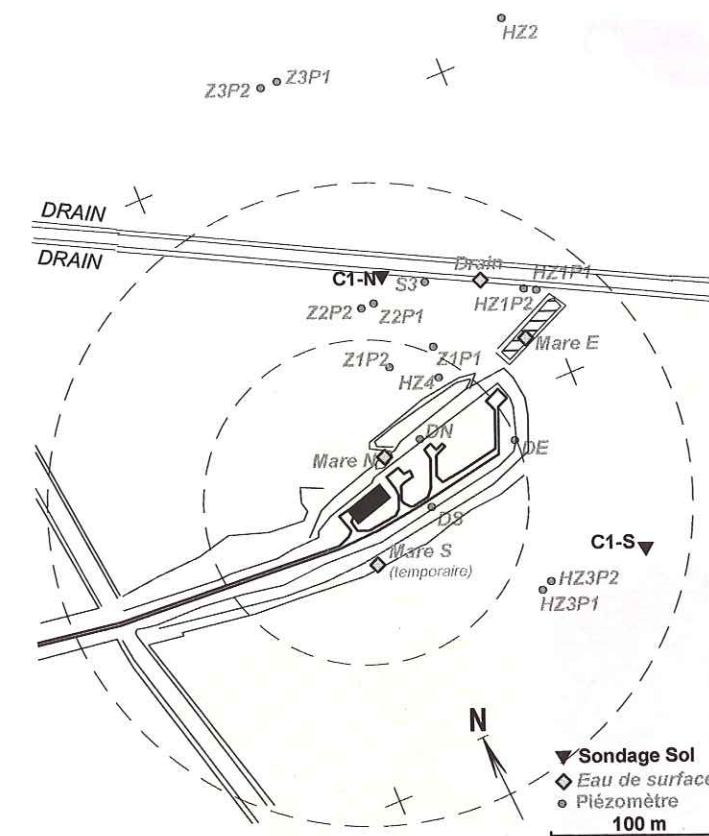


Figure 7. Localisation précise des sondages pédologiques (série C1-), des piézomètres de surface (séries Z, HZ) et profonds (séries S, D) sur la zone C1 du TEE.

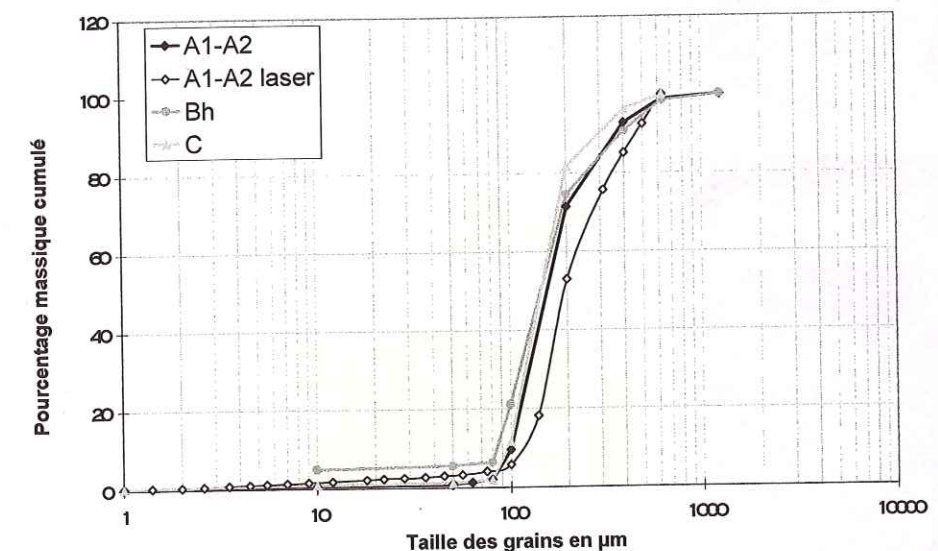


Figure 8. Distribution granulométrique des horizons du podzol du Sable des Landes. Elle est homogène, centrée autour de 150 à 200 μm . Les différents horizons du sol montrent des distributions granulométriques très proches, et on note une faible teneur en particules fines (<10 μm) des horizons A et C. Courbes obtenues par tamisage en voie humide et diffraction laser.

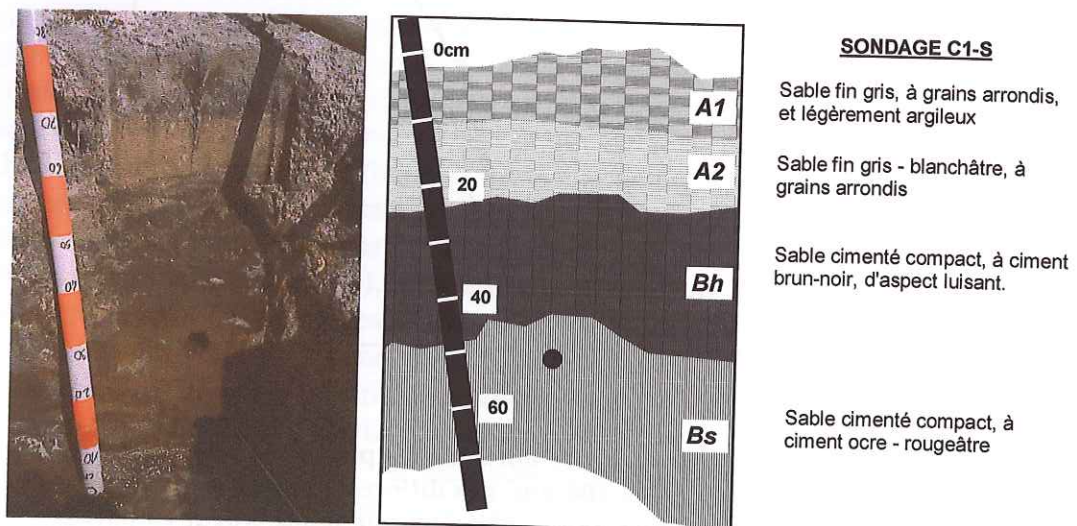
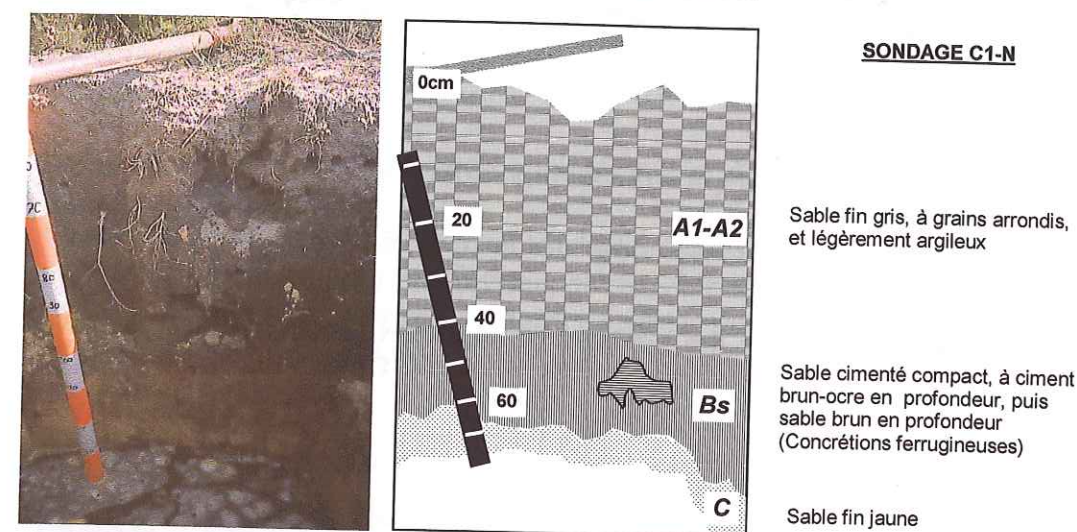
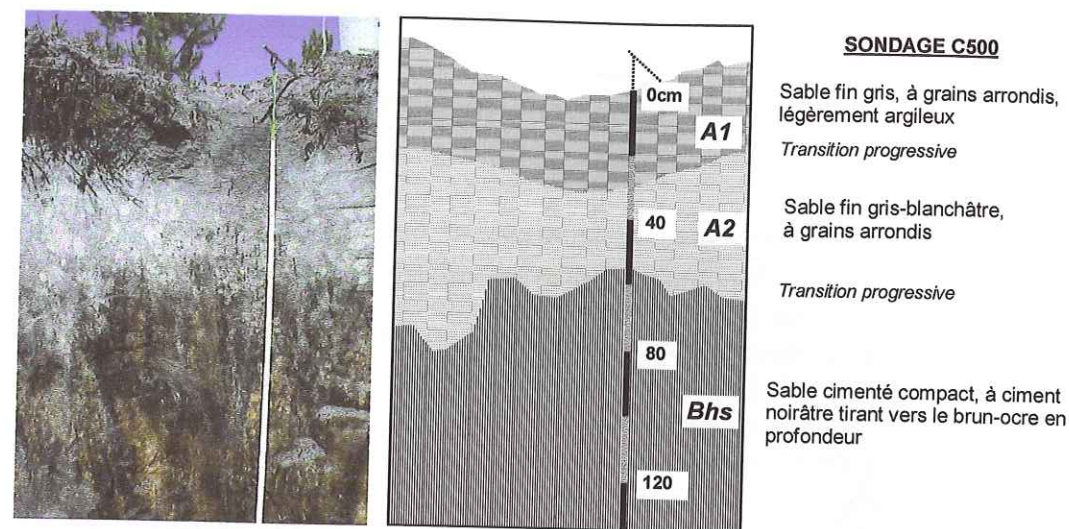


Figure 9. Profil lithologique du podzol dans les trois sondages pédologiques réalisés dans le Sable des Landes de Gascogne.

Un second groupe de raies indique la présence de minéraux du groupe des smectites-montmorillonites. La Figure 12 montre un minéral à structure en feuillets dont la composition déterminée en fluorescence X est proche d'une argile contenant des traces de (Fe, Ti). Les diffractogrammes obtenus sur lames orientées glycolées confectionnées à partir de la fraction < 2 µm permet une meilleure détermination des minéraux de la fraction fine (voir Figure 11). Sur certains diffractogrammes, la présence d'argiles dans la fraction fine est bien mise en évidence par un déplacement très net de leur raie (001). Si la raie (001) des argiles est bien visible sur diffractogramme de poudre, elle est trop étalée sur le diagramme de préparation orientée (voir Figure 13). La forme et surtout les intensités très faibles des raies (001) ne permettent pas l'identification d'interstratifiés quelconques, on peut juste dire qu'il s'agit d'une phase gonflante de type smectite.

La composition de l'horizon A₁-A₂ est donnée dans le Tableau 2. La teneur importante en silice (95% environ) traduit la richesse du sol en grain de quartz. L'aluminium, le calcium, le magnésium, le potassium, le sodium entrent dans la composition des argiles smectiques présentes en très faible quantité dans tous les horizons du sol.

Le fer, quoique faiblement présent, est parmi les éléments les plus abondant dans cet horizon. La déplétion globale de cet horizon en éléments autres que Si montre l'importance du lessivage auquel il a été soumis. L'horizon A₁-A₂ contient peu de matière organique (C.O.T. ~ 0.6%), mais cette teneur est suffisante pour lui donner sa couleur sombre. La capacité d'échange cationique reste faible (< 1 meq/g).

Tableau 2. Composition moyenne en éléments majeurs des différents horizons du Sable des Landes, obtenue par fluorescence X, et exprimée en % massique.

Élément Conc. en %massique en poids d'oxydes	Horizon A1-A2	Horizon B _h	Horizon B _s - concrétion ferrugineuse	Horizon C
SiO ₂	96,00	94	65,2	95,65
Al ₂ O ₃	1,00	1,93	2,77	1,76
Fe ₂ O ₃	0,37	0,2	25,09	0,2
K ₂ O	0,33	0,71	0,43	0,63
MgO	0,07	0,01	0,01	0,01
TiO ₂	0,07	0,08	0,08	0,045
CaO	0,04	0,01	0,01	0,155
P ₂ O ₅	0,02	0,01	0,32	0,01
MnO	0,01	0,01	0,02	0,01
C.O.T.	0,57	0,25	0,15	0,145
Perte au feu	1,80	2,32	6,65	0,775
C.E.C. meq/g	0,57	1,6	1	0,6

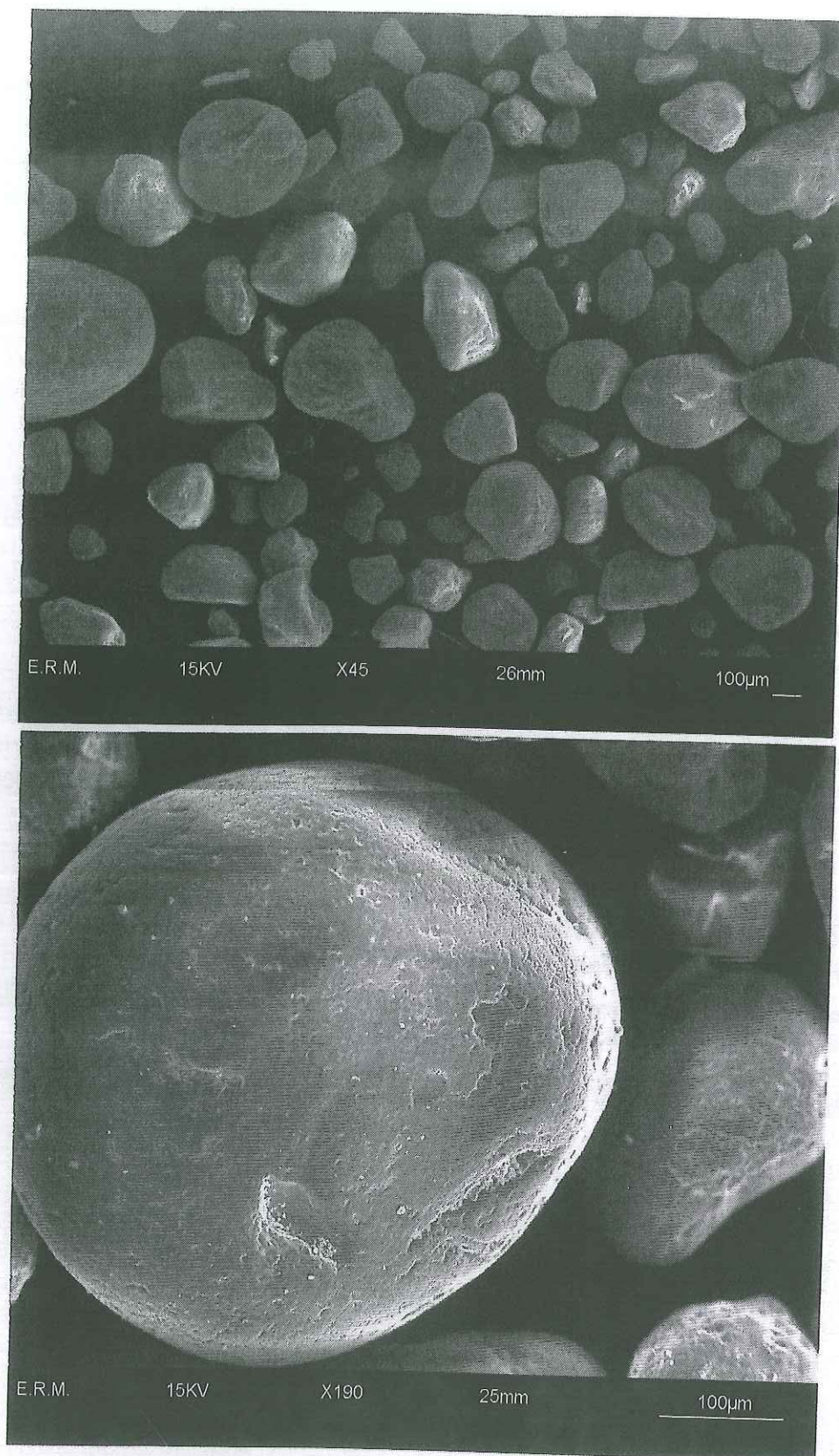
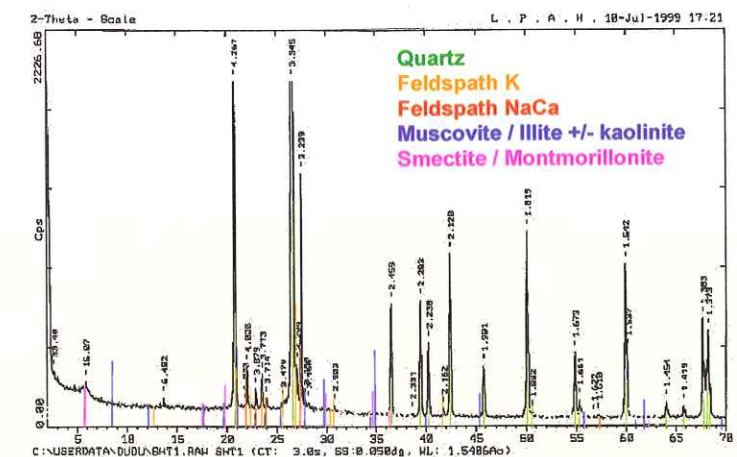
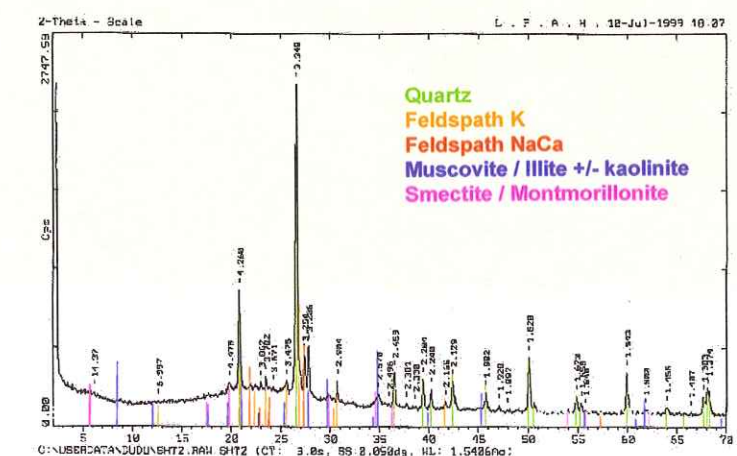


Figure 10. Les grains de sable provenant des horizons supérieurs A₁-A₂ du Sable des Landes, sont arrondis et choqués par l'érosion éolienne. Photographies de microscopie électronique à balayage.

(A)



(B)



(C)

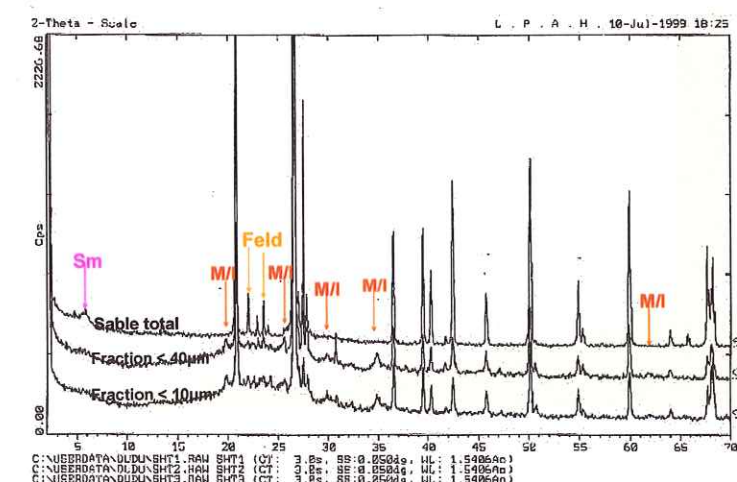


Figure 11. Composition minéralogique de l'horizon A₁-A₂ du podzol landais (A, sable total), et de sa fraction fine (< 40 et 10 µm) (B), obtenue par diffraction de rayons X sur poudres. (C) est une comparaison des diffractogrammes de l'horizon A₁-A₂ en fonction de la granulométrie. On observe une concentration des Muscovites/Illites dans la fraction fine < 40 µm, alors que les smectites se concentrent dans la fraction grossière > 100 µm.

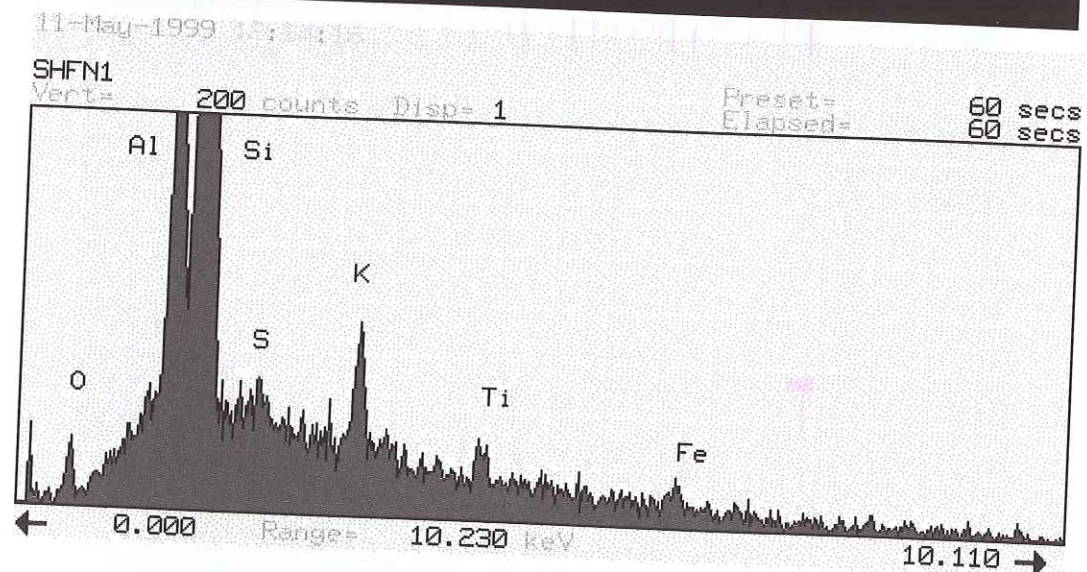
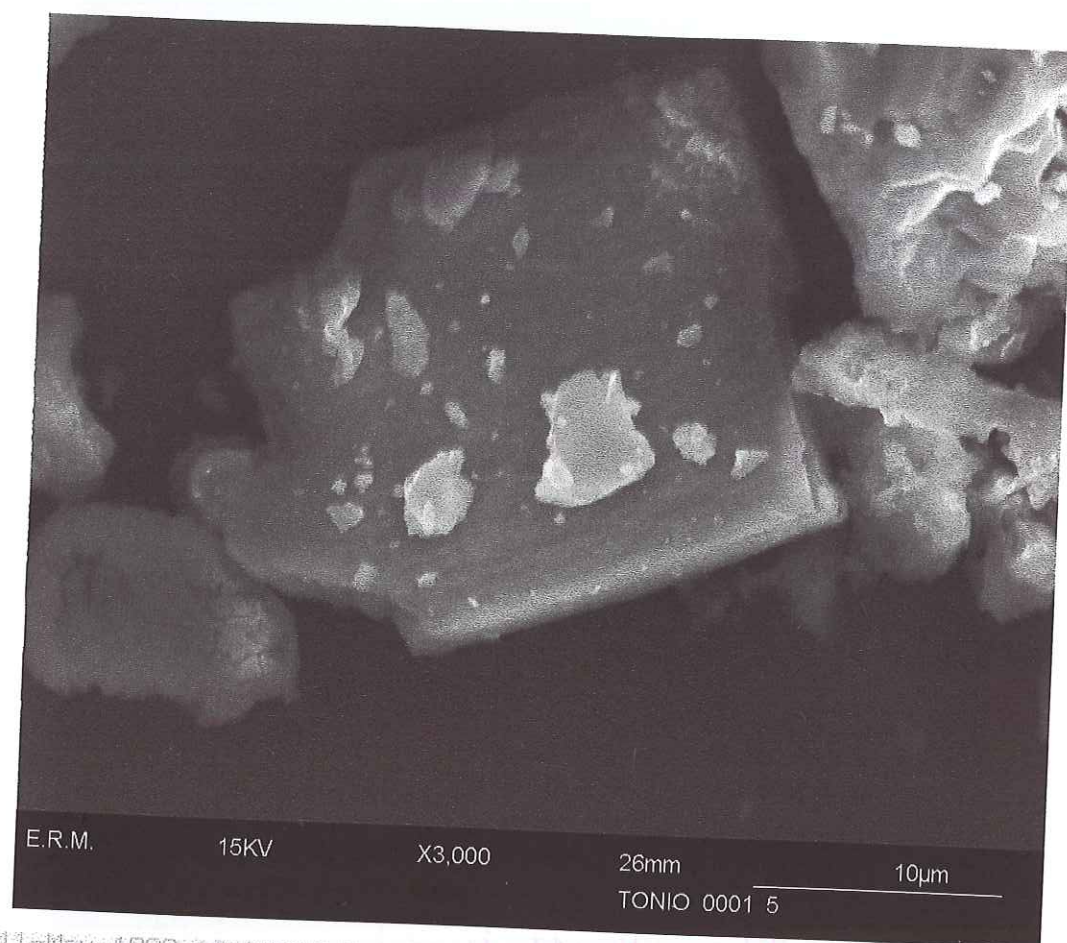


Figure 12. Un feuillet d'argile de la fraction $<40 \mu\text{m}$ du Sable des Landes (horizons A1-A2) vu en microscopie électronique à balayage. L'analyse X (Microanalyseur de fluorescence X à dispersion d'énergie Camebax) réalisée sur le feuillet met en évidence la présence de silicium, d'aluminium, d'oxygène, de titane, de fer, et de potassium, marqueurs de la présence d'argiles.

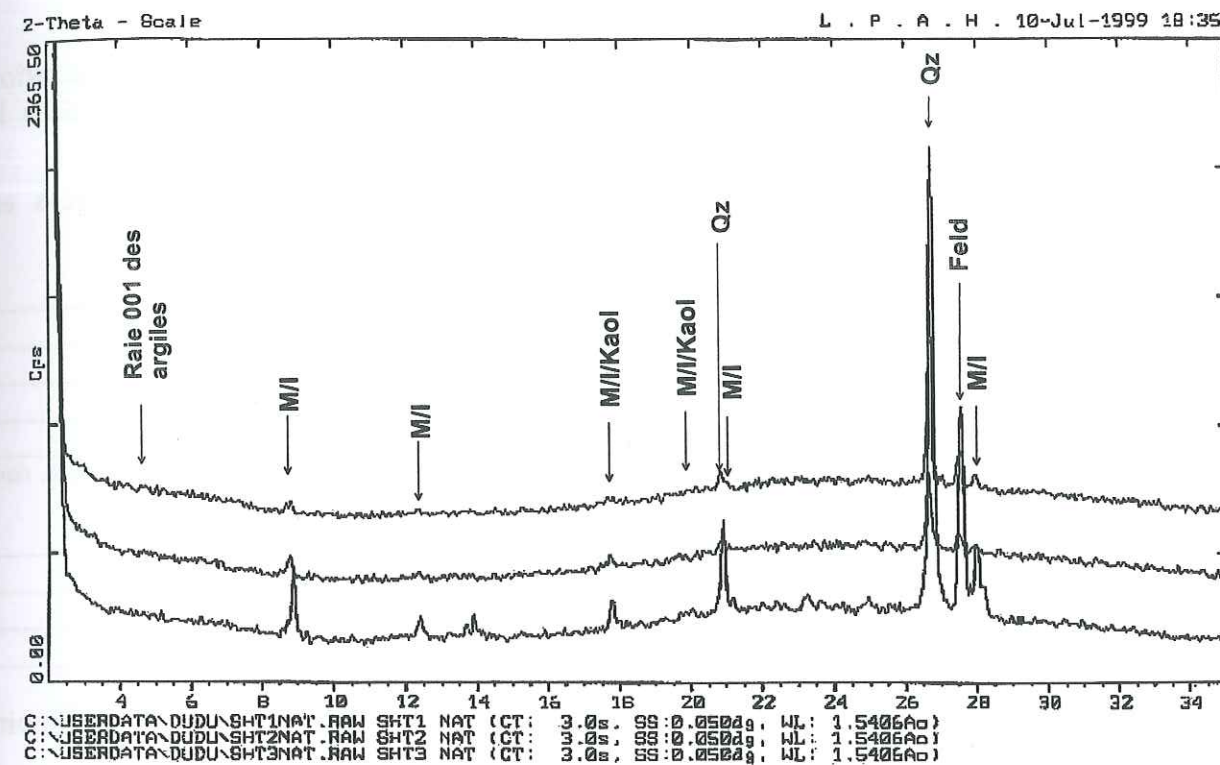


Figure 13. L'enrichissement en Muscovite/Illite de la fraction fine ($<40 \mu\text{m}$) est visible sur les diffractogrammes obtenus sur lames orientées glycolées, à partir de suspensions obtenues sur des échantillons de sable de l'horizon A1-A2.

Une comparaison des valeurs de densité, de porosité et de conductivité hydraulique à saturation du sable de l'horizon A_1-A_2 déterminés au laboratoire et sur le terrain sont données dans le Tableau 3.

Tableau 3. Propriétés physiques du sable des Landes (horizon A_1-A_2) mesurées en laboratoire (A) et sur le terrain (B)

(A)

Masse volumique sèche apparente	ρ_{as} (g/cm ³)	1.6 ± 0.1
Porosité totale moyenne	ϵ (%vol.)	39.6 ± 1.0
Teneur en eau à la saturation "naturelle" (*)	(%vol.)	34.5 ± 1.0
Conductivité hydraulique à saturation	K_s (m/s)	$6 \text{ à } 8 \cdot 10^{-5}$

(*) C'est à dire sans rechercher la saturation maximale. L'imbibition est réalisée à la pression atmosphérique, dans l'air, avec de l'eau non dégazée.

(B)

Masse volumique sèche apparente	ρ_{as} (g/cm ³)	1.76 ± 0.1
Porosité totale moyenne	ϵ (%vol.)	33.6 ± 1.0
Teneur en eau à la saturation "naturelle" (*)	(%vol.)	31.7 ± 1.0

La déstructuration du sol lors du prélèvement se traduit par une porosité mesurée au laboratoire supérieure à la porosité mesurée sur le terrain.

1332. Horizons B du podzol des Landes : "alios" au sens large

L'horizon B se subdivise en deux sous-horizons plus ou moins bien différenciés. L'horizon B_h se présente comme un sable de type A_1-A_2 , mais relativement bien induré par un ciment noirâtre. La différenciation des horizons d'accumulation n'est pas toujours bien réalisée.

L'*alios* est défini comme un horizon d'accumulation ferrugineux ou humique, qui constitue une croûte cohérente mais parfois discontinue (Barrot, 1994; Casenave, 1970). Il est localisé le plus souvent dans les horizons B du podzol. La présence de concrétions ferrugineuses est à associer soit à la présence d'exutoires proches de la nappe (on parle alors de garluches, voir Platel, 1992), soit à des conditions précoces d'aliotisation (Barrot, 1994; Casenave, 1970). Selon les sondages, la couleur de ce ciment varie de noir foncé à brun-rouille. L'horizon B_s possède une couleur jaune foncée à brun-rouille, et il est parfois indiscernable de l'horizon B_h (voir profils pédologiques C1-N et C500, Figure 9). Les concrétions ferrugineuses de l'horizon B_s sont par contre plus fortement indurées et cohérentes, avec une couleur brune-rouille marquée caractéristique du fer oxydé. La courbe de distribution granulométrique de l'horizon B_h est présentée Figure 8. La valeur du d_{10} est égale à environ 90 μm , et celle du d_{50} se situe aux alentours de 150 μm . On remarque la présence d'un enrichissement important en particules fines par rapport à l'horizon A_1-A_2 , avec près de 5% de particules dont la taille est inférieure à 10 μm . Aucune donnée n'a malheureusement été enregistrée en diffraction de rayons X sur les horizons B_h et B_s , sauf un diagramme de diffraction de rayons X réalisé sur une poudre de concrétion ferrugineuse récoltée dans l'horizon B_s du profil C1-N. Si peu de raies sont visibles sur ce diffractogramme (Figure 14), un niveau de fond géochimique élevé laisse présager de la présence d'une phase minérale amorphe.

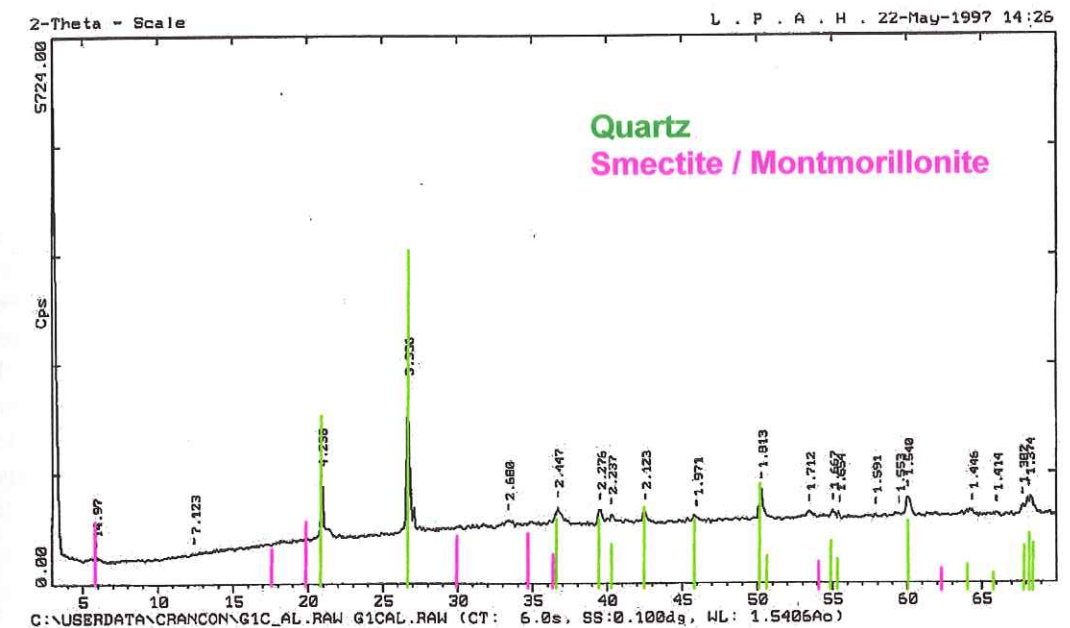


Figure 14. Diffractogramme de poudre d'un sable induré provenant de l'horizon B_s . Le diagramme de diffraction très bruité suggère la présence d'une phase amorphe importante.

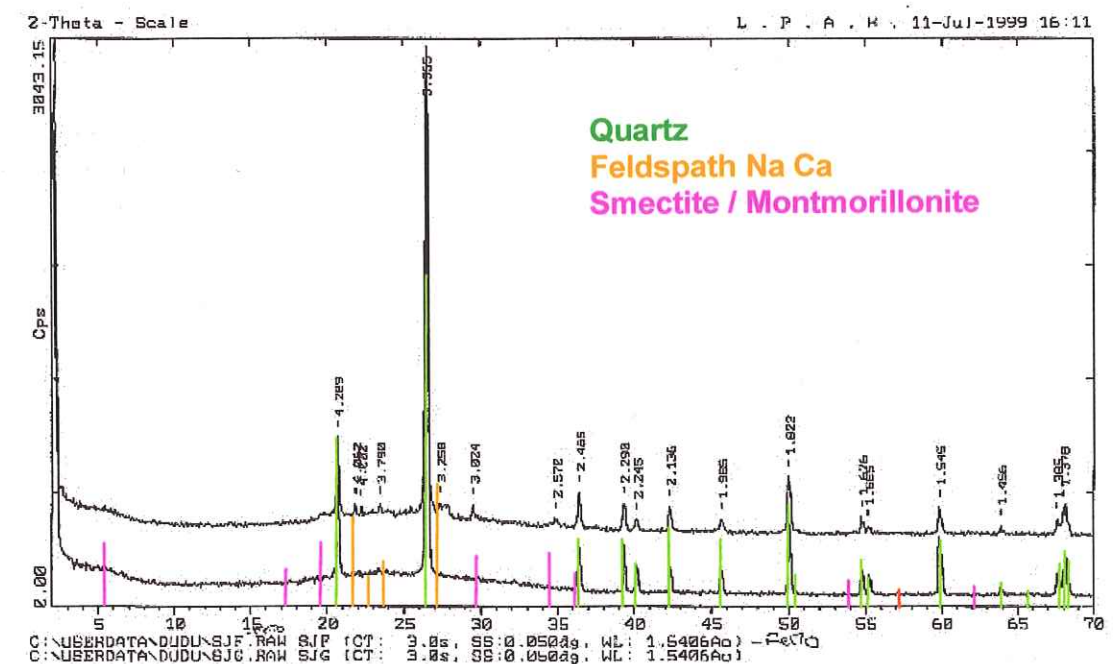


Figure 15. Diffractogramme de poudre d'un sable provenant de l'horizon C. L'enrichissement de la fraction fine du Sable des Landes s.s. (horizon C) en Smectites/Montmorillonites est visible sur les diffractogrammes de poudre. Le diffractogramme du bas est réalisé sur poudre de sable total, et celui du haut sur la fraction fine (suspension < 2 μm) uniquement.

Après glycolage, on observe un déplacement de la raie (001) qui témoigne de la présence, en quantité très réduite, d'argiles de type smectites.

La composition chimique des horizons B, mesurée sur poudre sèche, est donnée dans le Tableau 2. La faiblesse de la teneur en phosphates et en carbone organique total de l'horizon B_h est assez paradoxale pour un horizon humique. Elle signe le caractère hydromorphique, peu évolué, du podzol. Les valeurs assez basses du carbone organique total (COT) rencontrées dans les horizons B_h et B_s (entre 0,15 et 0,25 %) sont très inférieures à la valeur de la perte au feu (entre 2,3 et 6,6 %), indiquant soit qu'une partie de la matière organique n'est pas dosée lors de la mesure du COT, soit qu'il existe des sources inorganiques d'éléments volatiles. La composition de B_h est assez proche de celle des sables jaunes sous-jacents. Les seules différences sensibles observées sont un très léger enrichissement en aluminium, qui peut provenir soit d'une phase argileuse, soit d'une phase d'oxyhydroxydes d'aluminium ; et une perte au feu plus importante, qui traduit un enrichissement en produits volatiles vraisemblablement de nature organique. Il est impossible de conclure plus nettement sur la nature du ciment qui relie les grains de quartz et provoque l'induration de ce niveau. Toutefois, on peut penser que la nature du ciment est probablement argilo-humique, avec une certaine proportion d'oxydes de fer et d'aluminium.

En ce qui concerne les concrétions ferrifères de l'horizon B_s , l'analyse présentée dans le Tableau 2 nous confirme leur haute teneur en fer ainsi qu'en produits volatiles organiques (perte au feu, phosphates). La teneur en silice est plus faible, ce qui traduit un appauvrissement en quartz. Le teneur relativement élevée en aluminium plaide aussi pour la présence d'une phase d'oxyhydroxydes (Fe,Al) amorphes, par ailleurs pressentie par le niveau de bruit de fond élevé du diagramme de diffraction de rayons X (voir Figure 14).

1333. Sable jaune profond (Horizon C du podzol.)

Il s'agit de la "roche mère" au sens pédologique, c'est à dire ici du Sable des Landes *s.s.* (voir 132. STRATIGRAPHIE DES FORMATIONS SUPERFICIELLES). Le sable est non-induré, et sa coloration est d'autant plus jaune-rouille que l'on se rapproche des horizons spodiques qui le surmontent.

La courbe de distribution granulométrique de l'horizon C, est présentée Figure 8. La valeur du d_{10} est égale à environ 100 μm , et la valeur du d_{50} se situe aux alentours de 150 μm . Le diagramme de diffraction X (Figure 15) met surtout en évidence la présence de quartz (α) très fortement dominant. Quelques phases nettement secondaires apparaissent, comme des feldspaths calco-sodiques détritiques et des argiles de type smectites/montmorillonite. On observe très peu de différences entre le spectre du sable total et celui de sa fraction fine isolée, sauf un léger enrichissement en argiles et feldspaths résiduels dans la fraction fine. La diversité minéralogique de cet horizon est plus faible que pour les horizons spodiques et de lessivage.

La composition en éléments majeurs de l'horizon C est donnée dans le Tableau 2. La composition du sable jaune est assez homogène sur les deux sondages réalisés. La teneur en fer, même lorsque la couleur est jaune-rouille foncée, est toujours inférieure à 1% et ne justifie pas la dénomination "sable ferrugineux" pour cet horizon. Le sable jaune est sensiblement enrichi en calcium, qui doit entrer dans la composition des smectites, car la présence d'une phase carbonatée de type calcite n'est pas démontrée par la diffraction X et le sable ne réagit pas à l'acide chlorhydrique. Les deux phases minérales dominantes sont donc le quartz et les argiles smectiques. La faible teneur en fer doit correspondre, comme pour les sables de l'horizon A, à la présence en quantité minime d'oxydes (Fe, Al, Mn, Ti) à très faible cristallinité. Le teneur en

matière organique et en volatiles est très faible, la plus basse du profil, tout comme la capacité d'échange cationique.

1334. Profil organique du sol

Les mesures des teneurs en carbone organique total réalisées sur chaque horizon de podzol (voir Tableau 2) montrent un appauvrissement progressif du sol en substances humiques depuis la surface vers la nappe phréatique (passage de 0,57 % de COT dans l'horizon A à environ 0,2% dans l'horizon B dans la zone de battement de nappe, puis à 0,15% dans l'horizon basal C, généralement noyé dans la nappe).

Cet appauvrissement est compatible avec le fonctionnement du podzol qui assure la migration vers le bas des matières organiques dans les eaux interstitielles et son immobilisation dans les horizons d'accumulation. (voir chap 131, p. 29 et Thurman (1985)). Suivant ce schéma, la teneur en carbone organique dissous, maximale à la surface du sol, diminue progressivement vers une valeur minimale dans les eaux de la nappe phréatique (Thurman, 1985).

1335. Le podzol des Landes, tel que caractérisé sur les sites d'étude

Sur les trois sondages pédologiques qui ont été réalisés dans le Sable des Landes (Figure 7), on distingue trois à cinq horizons majeurs (voir Figure 9) qui correspondent à la succession des horizons de lessivage et d'accumulation dans un podzol modal. Dans tous les sondages effectués, certains horizons sont quelquefois partiels, indiscernables, voire absents du profil mais des sondages complémentaires réalisés lors de la mise en place de piézomètres dans les zones C1 et C2 a montré la forte hétérogénéité spatiale de ces formations (Barrot, 1994; Guy et al., 1998). Ainsi, le discernement entre l'horizon A_1 et A_2 n'est pas souvent possible (voir station C1-N, Figure 9) de même que pour les horizons B_s et B_h . Ce dernier n'a d'ailleurs été clairement identifié que dans un seul sondage, sur les trois réalisés. L'aménagement du terrain d'essai a entraîné une disparition importante de la végétation et l'horizon A_0 est toujours absent.

Dans les stations drainées, en dehors de l'influence de la nappe superficielle et sous l'influence d'une végétation de résineux on se trouve en présence d'un sol podzologique modal (cas du sondage C500, réalisé au CESTA).

Sous l'influence d'une nappe phréatique superficielle localement affleurante lors des périodes de crue, on est en présence d'un podzol humo-ferrugineux peu évolué (Casenave, 1970) à hydromorphie prononcée (cas des sondages C1-N et C1-S, sur le TEE), avec une accumulation d'acides humiques dans B_h plutôt faible, mais avec une accumulation plus importante d'acides fulviques dans B_s . La présence de concrétions ferrugineuses se localise à proximité des drains et ruisseaux, dans les zones où l'oxygénation est plus importante.

1336. Géochimie des eaux interstitielles des horizons du sol

Les compositions des eaux à l'équilibre avec les différents horizons du podzol, après 24 heures de contact entre 200ml de fond géochimique (eau du forage F19) et 20g de sol, sont données dans le Tableau 4. Les compositions des eaux à l'équilibre avec chaque horizon du sol restent globalement homogènes avec celle du fond géochimique, sauf dans le cas de l'horizon humifère A_1 - A_2 . La composition de l'eau à l'équilibre avec l'horizon C (sables jaunes) est

particulièrement proche de celle du fond géochimique. On remarque la très faible teneur en phosphates, non détectés dans tous les cas.

Tableau 4. Composition du fond géochimique après équilibration avec le sable des différents horizons du podzol du TEE. Les concentrations sont exprimées en mg/l, d'après Argoud (1999).

	Fond géochimique (eau du forage F19) au laboratoire	Fond géochimique à l'équilibre avec A1-A2	Fond géochimique à l'équilibre avec Bh	Fond géochimique à l'équilibre avec C
Br	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
F	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
NH3(aq)	0,2	3,5	0,4	0,2
ortho-phosphates	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ca	1,1	5,8	1,6	1,1
Cl	15,0	17,5	3,2	16,1
carbonates	< 3,0	< 3,0	< 3,0	< 3,0
K	0,8	2,9	2,8	1,2
Mg	0,8	2,1	0,6	0,8
Na	7,9	10,6	1,8	9,0
nitrates	8,7	80,7	10	9,3
sulfates	5,9	10	2,4	6,6
pH	7	3,5	4,6	5,9

Les calculs de saturation minérale :

L'étude des équilibres de saturation vis à vis des phases alumineuses et ferri-fères susceptibles de précipiter dans ces eaux naturelles a été réalisé grâce au code de spéciation-solubilité en milieu aqueux EQ3NR ver.7.0.(Wolery, 1992). Les valeurs des constantes thermodynamiques ainsi que les formulations des réactions des divers équilibres chimiques pris en compte dans les calculs sont donnés dans Wolery (1992), et dans la version numérique de la base de donnée intégrée au code (data0.cmp). Les équilibres de saturation sont exprimés par le rapport de la constante d'équilibre Q de la réaction de solubilité à la valeur du produit de solubilité K à 25°C. Le code EQ3NR considère l'espèce solide en état de saturation dès que la valeur de l'indice de saturation $\log(Q/K)$ est supérieur à -0,5, et en état de sursaturation lorsque $\log(Q/K)$ est supérieur à 0,5.

- Horizon A1-A2

La composition de l'eau à l'équilibre avec cet horizon montre un enrichissement généralisé par rapport au fond géochimique. L'enrichissement est particulièrement important pour les composés reflétant la teneur en matière organique de l'eau (nitrates, sulfates, NH3(aq)). Les propriétés chimiques des eaux interstitielles ont été mesurées lors de la mise en contact d'un fond géochimique provenant du site (eau de la nappe, forage F19) avec plusieurs fractions du sable. Les résultats sont donnés dans le Tableau 5.

On peut comparer à ces résultats ceux mesurés réalisées *in situ* dans un mini-piezomètre, lors d'une crue hivernale où l'eau de nappe est montée au contact de sable de l'horizon A1-A2 (voir Tableau 12).

Tableau 5. pH et potentiel redox de l'eau de nappe à l'équilibre avec différentes fractions du sable de l'horizon A1-A2.

	T °C	Conductivité mS/cm	Oxygène dissous mg/l	pH	Eh mV
Fond géochimique (eau F19) au laboratoire	25.0	0,081	7 ± 2	6,5	+ 450 ± 70
Après contact avec le sable A1-A2 Total		0,12	9,6	3,8 à 4,4	+ 390
Après contact avec la fraction > 100 µm de A1-A2		-	-	6,2 à 6,5	-
Après contact avec la fraction fine < 10 µm		-	-	4,0	-
Après contact avec la fraction colloïdale < 0,45 µm		0,12 ± 0,02	4,0 ± 0,5	4,5 ± 0,2 (*)	+ 350 ± 50
Après contact avec le sable A1-A2 total reconstitué à partir des fractions ci-dessus	9.0	-	-	4,2	-
Mesure <i>in situ</i> dans les Mini-piezomètres		0.073	17.9	4.6	+350

(*) L'échantillon laissé en contact avec l'atmosphère voit son pH passer de 4,5 à 6,4 en 48 heures

Les mesures données dans le Tableau 5 montrent que ce sont les constituants des fractions fine et colloïdale du sable de l'horizon A1-A2 qui contrôlent le pH dans cet horizon du sol. Le potentiel redox mesuré par équilibration du fond géochimique avec le sable de l'horizon A au laboratoire (Eh = 390 mV, voir Tableau 12) est très proche de celui mesuré sur le terrain, dans les mini-piezomètres en surface (Eh = 350 mV), et ne change pas de façon fondamentale d'une fraction granulométrique à l'autre. La différence de teneur en oxygène dissous entre les deux eaux provient vraisemblablement de la différence de température entre le laboratoire (25 °C) et le terrain en hiver (9 °C). Dans les conditions géochimiques de l'eau interstitielle de l'horizon A, aucune sursaturation minérale n'est prévue par les calculs de solubilité réalisés grâce au code EQ3-NR (Wolery, 1992) (voir détail des indices de saturation calculés dans l'Annexe 8).

- Horizons Bh et Bs

La composition de l'eau de fond géochimique en équilibre avec les horizons spodiques (Tableau 4) est très proche de celle de l'eau de nappe, si l'on excepte un pH plus acide proche de 4,5. Les conditions qui règnent dans cet horizon sont moins favorables au lessivage des ions, et les processus d'accumulation se traduisent par un appauvrissement en sels dissous (Ca, Cl, Mg, Na, nitrates, sulfates ..) de l'eau interstitielle des horizons B par rapport à la composition de l'eau à l'équilibre avec A1-A2. Aucune mesure n'ayant été réalisé *in situ* pour le potentiel redox, deux hypothèses peuvent être considérées lors des modélisations utilisant le code EQ3 :

- dans un premier cas, on considère un potentiel redox des horizons B égal à celui des horizons A, c'est à dire Eh = 350 mV. Ceci signifie que les horizons profonds du podzol sont aussi oxygénés que les horizons de surface. Cette condition est particulièrement bien réalisée en bordure de drain ou à proximité immédiate d'une tranchée, ou d'une rupture de pente.
- dans un deuxième cas, on considère que le potentiel redox des horizons B est intermédiaire entre le potentiel redox des horizons de surface (350 mV) et le potentiel redox de la nappe superficielle (~0 mV, voir Tableau 12). La valeur du potentiel redox dans l'horizon B serait alors égale à environ 150 mV.

Les résultats des calculs d'indices de saturation minérale, réalisés pour ces deux cas limites de potentiel redox (voir Annexe 8), montrent que dans le cas le plus oxydant ($E_h = 350$ mV) il se produit une précipitation progressive de smectites, d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium dans l'horizon B_h . Dans le cas le moins oxydant ($E_h = 150$ mV), la précipitation des oxydes de Fe(III) est inhibée par la réduction de Fe(III) en Fe(II). Les seules phases qui sont susceptibles de précipiter sont des minéraux alumineux de type boehmite, diaspore, gibbsite ou kaolinite. On voit que le potentiel redox, fortement dépendant de l'influence de la nappe superficielle, contrôle les conditions de précipitation des phases minérales dans les horizons d'accumulation (surtout le fer), et détermine par-là même le caractère hydromorphique du podzol des Landes. De plus, la précipitation des oxyhydroxydes de fer peut être plus ou moins inhibée par la présence de ligands organiques, qui provoquent une augmentation de la solubilité des minéraux, par complexation du fer présent dans la solution (Stumm, 1992). Les précipitations minérales se limitent donc aux phases alumineuses, ce qui explique l'enrichissement relatif de B_h en Al et K par rapport à l'horizon $A1-A2$, et son appauvrissement relatif en Fe. (voir Annexe 1).

- Horizon C

La composition du fond géochimique de l'horizon C du TEE (sables jaunes) est similaire à celle de l'eau de la nappe superficielle (voir Tableau 12), en toute logique car cet horizon est le réservoir de la nappe phréatique. Les pH de l'eau du fond géochimique à l'équilibre avec diverses fractions granulométriques du sable jaune de l'horizon C (Sable des Landes s.s.) sont présentés dans le Tableau 6. C'est la fraction granulométrique $< 10 \mu m$ qui contrôle l'acidité de l'eau interstitielle dans le sable de l'horizon C. Les valeurs du pH dans l'eau interstitielle des sols sont toutefois fortement variables, sans pouvoir mettre en évidence de particularités géographiques ou saisonnières (Labrot et Ribeira, 1999).

Tableau 6. pH de l'eau de nappe à l'équilibre avec le Sable Jaune, ou Sable des Landes s.s. (horizon C du podzol).

Échantillon	pH
Fond géochimique (eau du forage F19, au laboratoire)	6.5
Sable jaune total,	5.6 ± 0.2
Sable jaune fraction, $< 10 \mu m$	5.4 ± 0.1
Sable jaune fraction, $> 100 \mu m$	6.5 ± 0.1
Sable jaune dans la nappe, zone C1, TEE (mesure <i>in situ</i>) voir Tableau 12	5.3 à 5.7

134. HYDROLOGIE ET HYDROGÉOLOGIE

L'hydrogéologie régionale des Landes de Gascogne est décrite dans Platel (1992), et Platel et Dubreuilh (1991). Nous nous intéresserons essentiellement aux **nappes plioquaternaires**, qui affleurent localement en période de crue au TEE et dans lesquelles sont implantés l'ensemble des forages et piézomètres utilisés dans cette étude. Elles se caractérisent par une teneur en fer très élevée (0.8 à 1 mg/l) (Platel, 1992).

1341. Circulations souterraines

Chacune des couches sableuses rencontrées dans la stratigraphie des formations plioquaternaires forme un aquifère à nappe libre qui suit le développement plus ou moins important des assises argileuses situées à leur base. Ces assises argileuses peuvent être localement érodées ou absentes, ce qui permet une interconnexion plus ou moins directe entre les différents aquifères superficiels. En période de hautes eaux, un régime d'écoulement épidermique est issu de la nappe superficielle sous forme de ruissellement et de drainage par le réseau de surface. L'activation de cet écoulement épidermique est réalisé lorsque le niveau piézométrique de la nappe superficielle est suffisamment haut pour noyer les drains (régime à seuil).

Les écoulements souterrains à l'échelle régionale sont dirigés d'une part vers la Leyre, qui alimente le bassin d'Arcachon, et d'autre part vers les étangs de Cazaux et de Biscarosse (Platel, 1992) (voir Figure 16). Les perméabilités à saturation des niveaux sableux sont élevées, entre 10^{-5} et 10^{-4} m/s. Le TEE est situé sur le flanc d'un dôme piézométrique orienté au nord-ouest, en suivant la topographie (Guy et al., 1998) (voir Figure 16). Situé à l'est de la ligne de partage des eaux, le TEE fait partie du bassin versant de la Leyre.

1342. Circulations de surface

Les écoulements de surface sont déterminés par le réseau de drainage du site (voir Figure 17). L'écoulement dans les drains ne se réalise généralement qu'en période de crue (automne-hiver). Plusieurs campagnes de mesures de débit ont été réalisées entre 1996 et 1997 sur cinq exutoires du site marqués Q1 à Q5 (voir Figure 17). Les débits varient selon les exutoires du sites. Dans les exutoires majeurs (Q3, Q5), le débit observé en période hivernale varie entre 25 et 100 l/s. Dans les drains secondaires, le débit est plus faible (entre 2 et 25 l/s).

Tableau 7. Débits d'eau mesurés sur les exutoires des eaux de drainage du TEE, lors de la période hivernale 1996/1997. Les débits sont exprimés en l/s.

Date	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
15/10/96	2	22	50	0	25
27/11/96	20	25	175	10	100
15/12/96	20	25	175	10	100
15/01/97	2	22	50	0	25
15/02/97	2	22	50	0	25
18/03/97	0	25	2	0	0

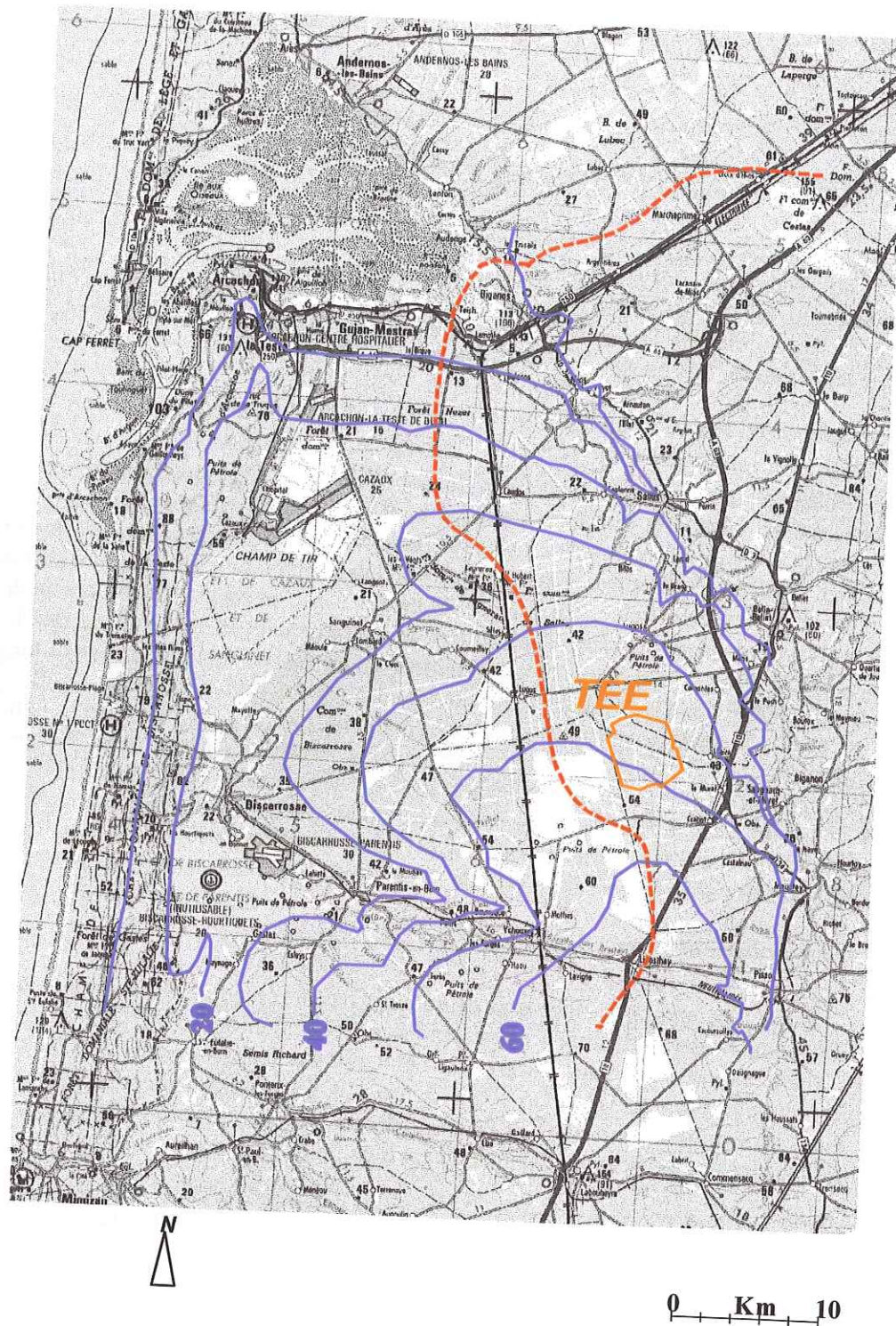


Figure 16. Position du TEE dans le contexte piézométrique régional. Le TEE est situé sur le flanc d'un dôme piézométrique de la nappe superficielle orienté au nord-ouest, en suivant la topographie. Situé à l'est de la ligne de partage des eaux (en rouge), le TEE fait partie du bassin versant de la Leyre, qui alimente le bassin d'Arcachon. Carte piézométrique réalisée par le BRGM en 1985, source DIREN Aquitaine)

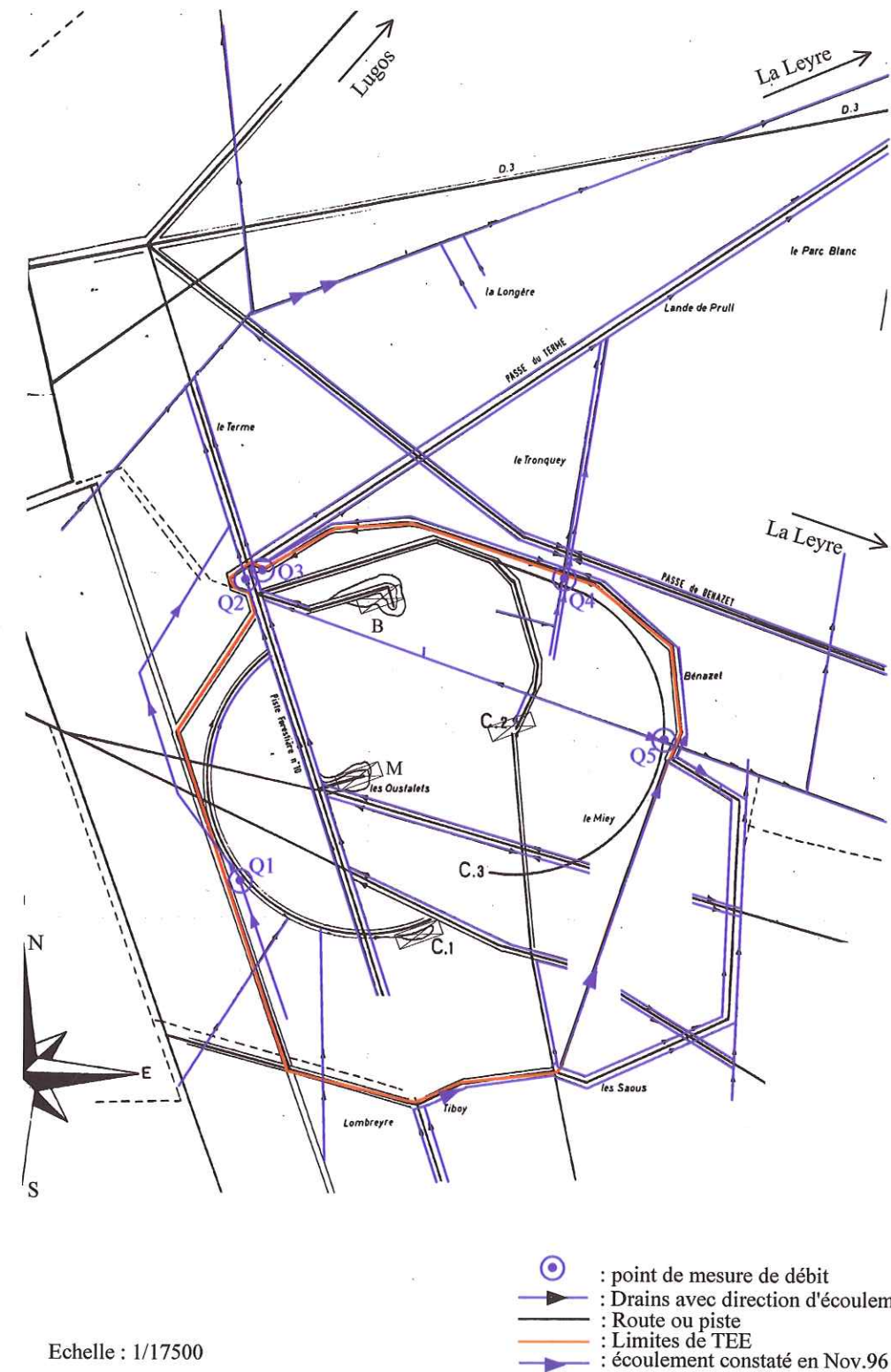


Figure 17. Schéma du réseau de drainage superficiel du TEE, indiquant le sens des écoulements en crue, ainsi que les stations de mesure du débit (Q n° 1 à 5).

Ces mesures permettent une estimation des volumes d'eau mensuels cumulés moyens ayant été drainés par le réseau de surface depuis le TEE vers la Leyre pendant cette période (voir Tableau 8). L'écoulement dans les drains ne se produisant que pendant la période hivernale, la somme de ces valeurs peut également être considérée comme le volume d'eau moyen annuel drainé depuis le TEE vers la Leyre par le réseau de surface (Guy et al., 1998).

Tableau 8. Estimation des volumes d'eau mensuels sortis du TEE vers la Leyre entre octobre 1996 et avril 1997, en milliers de m³.

Période	Volume cumulé écoulé (10 ³ , m ³)
oct-nov 1996	265
nov-déc 1996	884
déc. 1996 – jan 1997	884
jan-fév 1997	265
fév-mars 1997	265
mars-avr 1997	72
Total annuel moyen	2635

La profondeur des drains est de l'ordre du mètre, et dépasse généralement la profondeur de l'alias, ce qui assure un drainage efficace de la nappe superficielle lors des périodes de crue. Dans ce cas, l'accumulation d'eau qui peut localement se produire sur l'alias trouve son exutoire dans le système de drainage de surface. Ce phénomène est important car il accélère le transport des métaux solubilisés dans la partie superficielle du sol lors des crues. Une drainance vers les eaux de la nappe situées sous le niveau des drains n'est pas exclue, mais ce dernier processus sera d'autant plus efficace que l'étiage sera prononcé.

135. GÉOCHIMIE DES EAUX DANS LES RÉSERVOIRS SUPERFICIELS ET SOUTERRAINS

Les prélèvements d'eau sont réalisés dans les forages F1 à F28 (voir Figure 2), dans le drain nord de la zone C1, dans les piézomètres et mini-piézomètres de la zone C1 ainsi que dans les mares situées à proximité de la dalle C1 (voir Figure 7). Une synthèse détaillée de l'ensemble des mesures de concentrations en éléments majeurs, ainsi que les valeurs du pH dans les eaux, les sédiments et les sols sont données dans l'Annexe 7.

Les protocoles opératoires pour les mesures chimiques sont donnés dans le Chapitre 32, p.91.

1351. Eaux de surface

a. Analyses chimiques

Une synthèse des analyses réalisées sur les eaux de drains et de mares sont données le Tableau 9.

Tableau 9. Caractéristiques moyennes des eaux de surface (drains et mares) sur le TEE.

	Drains		Mares	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Na	10,2	0,44	9,8	0,40
K	1,3	0,033	1,2	0,03
Mg	2,2	0,09	2,5	0,102
Ca	4	0,099	5,5	0,137
Cl	18	0,51	16	0,45
nitrates	2,15	0,12	2,3	0,135
sulfates	7,4	0,077	8,2	0,085
carbonates	12,4	0,2	17,2	0,28
phosphates	< LD	< LD	< LD	< LD
Al	0,05	0,0018	0,07	0,0026
Fe	0,4	0,0071	0,5	0,0089
Si (*)	11 ± 8	0,18	7,5 ± 0,3	0,12
C.O.T.	6,5	-	10,2	-
pH	6,8 +/- 0,7		7,3 +/- 0,3	

(*) d'après Barrot (1994)

Les résultats montrent que la composition des eaux de surface est homogène, avec des fluctuations spatiales et temporelles assez limitées. Le pH est neutre et relativement identique dans les eaux dormantes ou mobiles. La teneur en carbone organique total (COT) montre la présence de matière organique en suspension dans l'eau. Si l'on considère que les échantillons d'eau sont préalablement filtrés à 0,45 µm avant analyse, et que les colloïdes de matière organique sont susceptibles de s'agréger en chaînes de taille micrométrique, il est à craindre que la teneur en matière organique des eaux de surface soit en fait plus élevée que cette mesure, du fait de la perte provoquée par la filtration. Barrot (1994) a constaté que pour certaines eaux de surface, l'observation d'un déficit de charges négatives dans les analyses pouvaient s'expliquer par la présence d'anions organiques non dosés. Sur les filtres 0,45 µm on remarque la présence de

substrats brun, beige ou orangé, avec de fines particules noires. Ces substrats ont été aussi observés par Barrot (1994).

Quelques mesures de conductivité, pH, potentiel redox et oxygène dissous ont été réalisés dans deux drains situés dans la zone C1, l'un actif et l'autre dormant. Les résultats sont donnés ci-dessous :

Tableau 10. Caractéristiques chimiques mesurées in situ de drains actif et dormant, ainsi que d'une mare temporaire dans la zone C1, en comparaison avec le propriétés d'une eau de pluie.

	T (°C) (*)	O ₂ (mg/l)	Conductivité spécifique (mS/cm)	pH	Eh (mV)
Mare temporaire	8.0	13.5	0.15	6.23	+ 381
Drain dormant	8.4	5.9	0.058	5.5	+ 298
Drain actif	8.4	7.9	0.059	5.5	+ 282
Eau de pluie (**)	-	3.8	0.059	7.8**	+ 550

(*) remarque : température de l'air lors de la mesure : 7.4 °C

(**) mesure réalisée en région parisienne. La qualité de l'eau de pluie s'est révélée altérée (pH anormalement élevé) dans le bac de prélèvement par le développement d'une activité bactérienne.

Les eaux de surface contiennent de la matière organique et peu d'oxygène. Dans cette gamme redox, les composés organiques consomment l'oxygène dissous (catalyse microbienne), mais le potentiel redox reste trop élevé pour une réduction des sulfates (Sigg et al., 1992). Les eaux de surface sont tamponnées par les équilibres de réduction de Fe(II) et de précipitation des oxyhydroxydes de Fe(III). Les pH, les conductivités et le potentiel redox des eaux de drain dormantes et actives sont identiques, mais dans le cas du drain dormant l'eau est moins riche en oxygène dissous. La mare temporaire est beaucoup plus conductrice (présence de matière en suspension), et légèrement plus oxygénée. Pour les drains, le pH mesuré *in situ* est légèrement inférieur à la valeur mesurée après échantillonnage et dosage en surface. La conductivité des eaux de drain est assez basse. La force ionique moyenne des eaux de surface calculée sur la base des concentrations des eaux de drain et de mare données dans l'Annexe 7 varie entre $1,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et $2,7 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

b. Calculs de saturation minérale

Les différentes valeurs des indices de saturation calculés sur la base des compositions des eaux de drain et de mare pour différents minéraux du sol sont présentées dans l'Annexe 8. Les calculs sont donnés pour deux valeurs de pH (pH=5,5 et 6,8) qui couvrent la gamme des valeurs de pH mesurées dans les eaux de surface.

Pour les eaux de drain et de mare, les minéraux en sursaturation sont identiques dans les deux cas d'acidité et se divisent en trois groupes :

- les oxyhydroxydes de fer (Goethite, Hématite)
- les oxyhydroxydes d'aluminium (Boehmite, Diaspore, Gibbsite)
- les argiles, du groupe des smectites (Beidellite, Nontronite)-Montmorillonite, de l'illite ou de la kaolinite.

Des résultats proches ont été obtenus sur les oxyhydroxydes (Fe,Al) par Barrot (1994). Les conditions redox relativement oxydantes (Eh ~300mV) favorisent la précipitation d'oxyhydroxydes (en particulier de Fe(III)), et on observe des valeurs d'indices de sursaturations

très élevés ($\log(Q/K) > 15$) pour certains minéraux comme les smectites. Ces valeurs sont certainement surestimées du fait de la présence de matière organique dissoute ou colloïdale dans l'eau, qui n'a pas été prise en compte dans les calculs, et qui inhibe la précipitation des argiles. En effet, la présence de ligands, en particuliers les ligands organiques, provoque une augmentation de la solubilité des minéraux par complexation des ions métalliques présents dans la solution [Stumm, 1992 #321]. Par exemple, la solubilité des oxydes d'aluminium est augmentée à la fois par la complexation des ions Al^{3+} en solution par les ligands organiques, ce qui a pour effet de démobiliser les ions aluminium potentiellement impliqués dans le processus de précipitation ; et à la fois par la complexation des ions aluminium à la surface du minéral par les ligands organiques. Ces processus compétiteurs ne sont pas pris en compte par EQ3NR, ce qui pourrait expliquer la surestimation des indices de saturation calculés. Aucun état de sursaturation vis-à-vis de la silice amorphe n'est indiqué par EQ3NR.

1352. Eaux de la nappe superficielle

a. Analyse chimique

Les compositions des eaux de la nappe sont données dans le Tableau 11 et l'Annexe 7 pour les eaux prélevées dans les forages pompiers du site ainsi que dans les mini-piézomètres de surface de la zone C1 :

Tableau 11. Caractéristiques moyennes des eaux de la nappe superficielle sur le TEE.

	Eaux des forages		Eaux des mini-piézomètres	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
Na	12,2	0,53	7,5	0,3
K	1,9	0,048	1,1	0,028
Mg	2,6	0,1	1,5	0,061
Ca	5,1	0,12	16,2	0,4
Cl	20,6	0,58	11,7	0,33
nitrates	0,9	0,052	16,9	0,97
sulfates	9,9	0,1	10,0	0,1
carbonates	25,4	0,2	27,3	0,21
phosphates	< LD	< LD	< LD	< LD
Al	0,1	0,0037	0,1	0,0037
Fe	1,0	0,017	0,1	0,0017
Si	1,2 – 24,7 (*)	0,04 – 0,87	-	-
C.O.T.	2,4	-	9,4	-
pH	6,6		6,1	

(*) d'après Barrot (1994)

Les teneurs en fer sont généralement très élevées et correspondent aux teneurs régionales dans la nappe superficielle landaise (Platel, 1992). Le fer et l'aluminium montrent souvent des variations corrélées entre elles d'un forage à l'autre. Cette corrélation serait à relier aux interactions entre les eaux de nappe et les horizons spodiques du sol (Barrot, 1994). La teneur en matière organique des eaux de la partie profonde de la nappe est inférieure à celle de la partie superficielle, ce qui traduit sans doute l'effet filtrant de l'horizon B où les substances humiques s'accumulent.

Les résultats synthétisés dans le Tableau 11 (et détaillés dans l'Annexe 7) montrent des compositions en éléments majeurs homogènes entre les eaux provenant de la partie profonde et

de la partie superficielle de la nappe, ce qui semble indiquer qu'il n'existe pas de stratification dans la composition en éléments majeurs de la nappe phréatique. Cette homogénéité spatiale s'étend aussi aux eaux de surface. Cette homogénéité de composition des divers compartiments hydrogéologiques du site a été citée par d'autres auteurs (Barrot, 1994; Valéro, 1996), et a été interprétée dans le sens d'une connexion totale des différents réservoirs d'eaux superficiels et souterrains (Barrot, 1994). Quelques mesures de conductivité, pH, potentiel redox et oxygène dissous ont été réalisés dans un forage non crépiné (F19) et un forage crépiné (S3) dans la zone C1 (voir Tableau 12).

Tableau 12. Caractéristiques chimiques comparées des eaux souterraines selon l'origine de la mesure (forage pompier F19 ou piézomètre S3), et selon le degré d'équilibre avec l'atmosphère (mesure *in situ*, ou au laboratoire). Du fait de la diffusion d'oxygène atmosphérique dans le forage pompier (voir Annexe 5) et l'échantillon de laboratoire, seules les valeurs mesurées dans le piézomètre sont représentatives de la nappe superficielle.

Lieu et profondeur de la mesure	T °C	O ₂ (mg/l)	Conductivité Spéc. (mS/cm)	pH	Alcalinité (mM)	Eh (mV)
Forage F19 (-4 m)	12.7	6.4	0.068	5.8		+ 390
Eau du forage F19 au laboratoire	25.0	7 ± 2	0.081	6,5		+ 450 ± 70
Piézomètre S3 (-4 m)	15.2	0.05	0.11	5.3	0.24 ± 0,1 (*)	- 4.5

(*) L'alcalinité est déterminée par titration à l'HCl (5.10^{-3} M) sur deux échantillons prélevés à 3 et 5 m de profondeur. NB : lors des mesures, la température de l'air extérieure est égale à 7,4 °C (mesures réalisées en hiver). Les deux mesures *in situ* sont réalisées le même jour.

Les eaux de la nappe superficielle sont réductrices et anoxiques (odeur putride caractéristique). La conductivité électrique spécifique mesurée dans les eaux de la nappe superficielle (piézomètre S3) est proche de celle mesurée par équilibration entre une eau et le sable de l'horizon A1-A2. Cet enrichissement en électrolytes de l'eau de la nappe peut correspondre à la présence de matière colloïdale chargée en suspension dans l'eau, en provenance du sable de l'aquifère, c'est à dire de l'horizon C du podzol. Cette remarque s'étaye par la présence sur les filtres, lors de la filtration ionique de l'eau la nappe superficielle (2.10^{-3} M ± 1.10^{-3}) est comparable aux valeurs obtenues pour les eaux de surface. L'alcalinité est très faible ($0,24 \pm 0,1$ mM), ce qui confirme les résultats obtenus par Barrot (1994).

Un suivi temporel de quelques paramètres chimiques (Eh, pH, f_{O2}, Température, Conductivité spécifique) a été réalisé dans le piézomètre S3, à une profondeur de 5 m sous la surface libre de la nappe. Les résultats de l'enregistrement, réalisé de décembre 1999 à février 2000, sont donnés dans la Figure 18. Les deux premiers jours, on observe la stabilisation de la sonde dans les conditions géochimiques de la nappe. Après cette stabilisation initiale, les grandeurs mesurées varient peu en fonction du temps, même lors des épisodes pluvieux signalés par une variations de niveau piézométrique (variations de profondeur). Par exemple, l'épisode pluvieux accompagnant la tempête du 27-28 décembre 1999 (voir enregistrement météorologique en Annexe 6) provoque une remontée de nappe de près de 30 cm. mais aucune variation significative de pH et de conductivité spécifique n'est observée dans la partie profonde de la nappe. Seuls l'oxygène dissous et le potentiel redox (ces mesures sont couplées dans la sonde) montrent une légère oxydation du milieu consécutive à la crue. La géochimie des eaux souterraines est donc fortement tamponnée par les équilibres de réduction des nitrates, et

potentiellement par ceux des sulfates si le potentiel redox se rapproche de -100 mV environ (Sigg et al., 1992). Ces conditions sont potentiellement atteintes dans la partie profonde du piézomètre S3, car le potentiel redox tend vers des valeurs négatives en deçà de 5 m de profondeur (voir Annexe 5).

b. Calculs de saturation minérale

Les différentes valeurs des indices de saturation calculés sur la base de la composition moyenne d'une eau de nappe par le code EQ3 sont données dans l'Annexe 8.

Dans le cas de l'eau de nappe, les effets conjugués d'une acidité modérée de l'eau (pH = 5,5) et des conditions favorables à la réduction du fer entraînent une augmentation de sa solubilité. On n'observe donc pas de précipitation d'oxydes de fer comme la goethite, de l'hématite, ou d'autres minéraux ferrières amorphes (ferrihydrite Fe(OH)₃). L'aluminium est moins sensible à ces conditions réductrices, et on observe une précipitation de minéraux argileux et d'oxyhydroxydes d'aluminium.

Si le pH est proche de la neutralité (pH = 6,6), on entre dans les conditions des équilibres d'oxydation de Fe(II) en Fe(III). L'oxydation du fer provoque la précipitation des oxyhydroxydes mixtes Fe(II)-Fe(III), comme l'hématite.

Si le potentiel redox augmente (par exemple lors de l'oxygénation d'une eau de nappe après prélèvement), alors on doit observer une précipitation importante d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium, ainsi que d'argiles. L'oxydation du milieu provoque une diminution importante de la solubilité de minéraux à base de silicium, aluminium et fer dans les eaux de nappe. L'augmentation du pH et du potentiel redox d'une eau de nappe correspond en fait aux modifications géochimiques qui se produisent lorsqu'une eau de nappe est drainée dans le réseau de surface, où elle subit une importante oxygénation. L'arrivée d'une eau souterraine dans un drain se traduit donc par la précipitation de nombreuses phases minérales, ensuite candidates à la sédimentation.

1353. Equilibres des composés carbonatés

La Figure 19 reporte, dans le graphique général des équilibres en solution entre les carbonates dissous et le CO₂ atmosphérique, les couples de points (pH, Teneur en carbonates) mesurés dans divers milieux du TEE. Du fait de la présence d'une nappe superficielle peu profonde (surface piézométrique à -1 m sous la surface environ), le sol est relativement mal drainé et la fraction du volume poral accessible à l'air assez faible. Les sols sont donc assez mal aérés, et les échanges avec l'oxygène gazeux difficiles. Ceci entraîne une augmentation de l'activité de bactéries réductrices (Duchaufour, 1991), qui provoque un enrichissement en CO₂ dissous des eaux de nappe et de surface par rapport à l'équilibre atmosphérique. Cette teneur importante en CO₂ dissous a pour conséquence une diminution de l'acidité des eaux de nappe, et l'apparition potentielle de complexes carbonatés dans les eaux. La Figure 20 présente le diagramme de prédominance des eaux à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique en tenant compte de la précipitation phase carbonatée la plus insoluble. La teneur des eaux souterraines et des eaux de surface en carbonates et en calcium n'est pas suffisamment élevée pour permettre la précipitation d'une phase carbonatée fortement insoluble de type monohydrocalcite CaCO₃.H₂O.

Figure 18. Évolution temporelle des conditions géochimiques dans les eaux souterraines. Les mesures réalisées *in situ* dans le piézomètre S3 montrent la grande stabilité des conditions géochimiques dans la partie profonde de la nappe superficielle (prof. < 5 m), en particulier du pH, de la conductivité spécifique et du potentiel redox, y compris lors d'événements pluvieux.

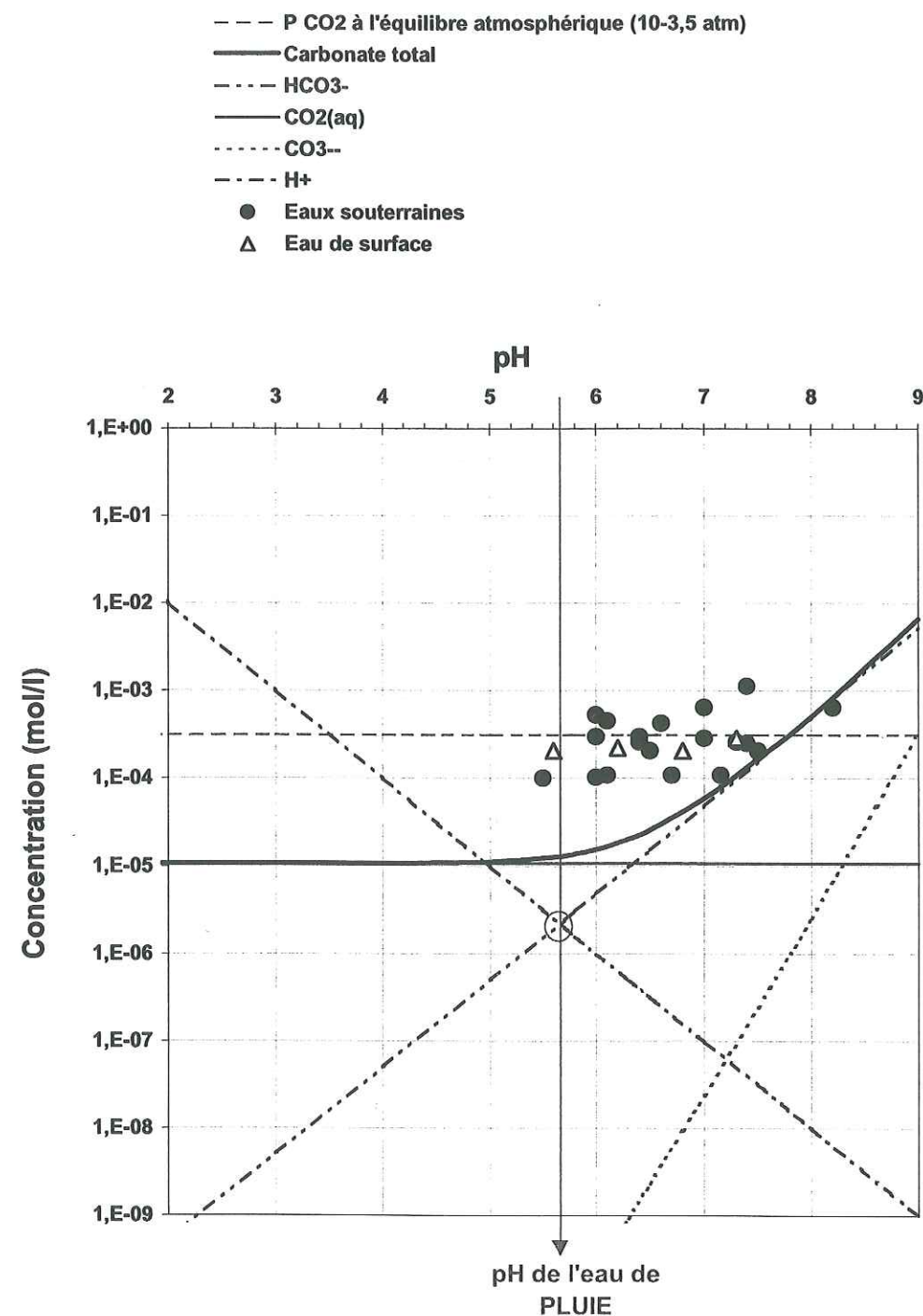
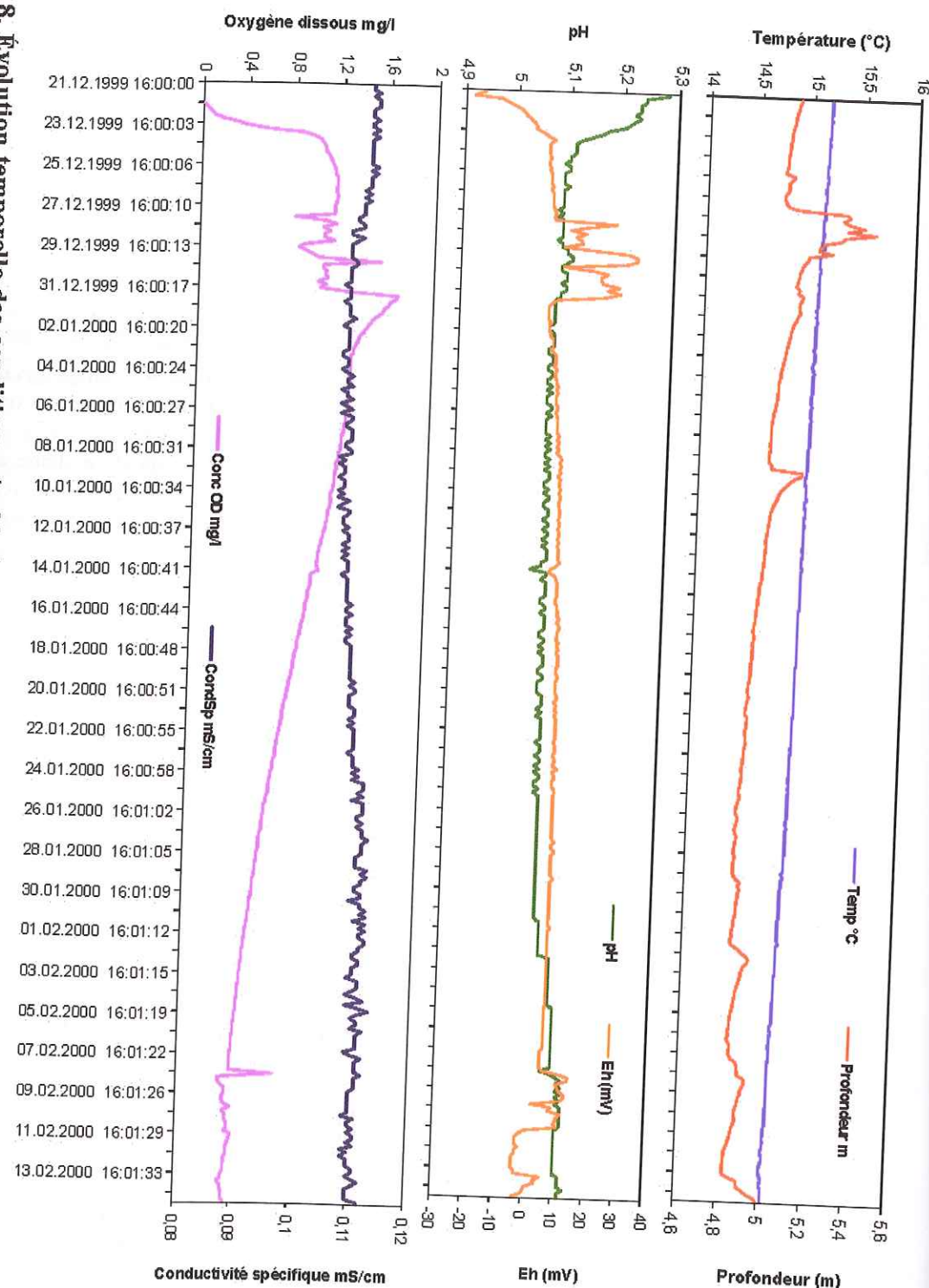


Figure 19. Position des couples (teneur en carbonates, pH) des eaux souterraines et de surface dans le diagramme de prédominance associé aux équilibres des carbonates au contact de l'atmosphère. L'enrichissement en CO_2 dissous des eaux du site par rapport à l'équilibre atmosphérique est provoqué par l'activité des bactéries réductrices.

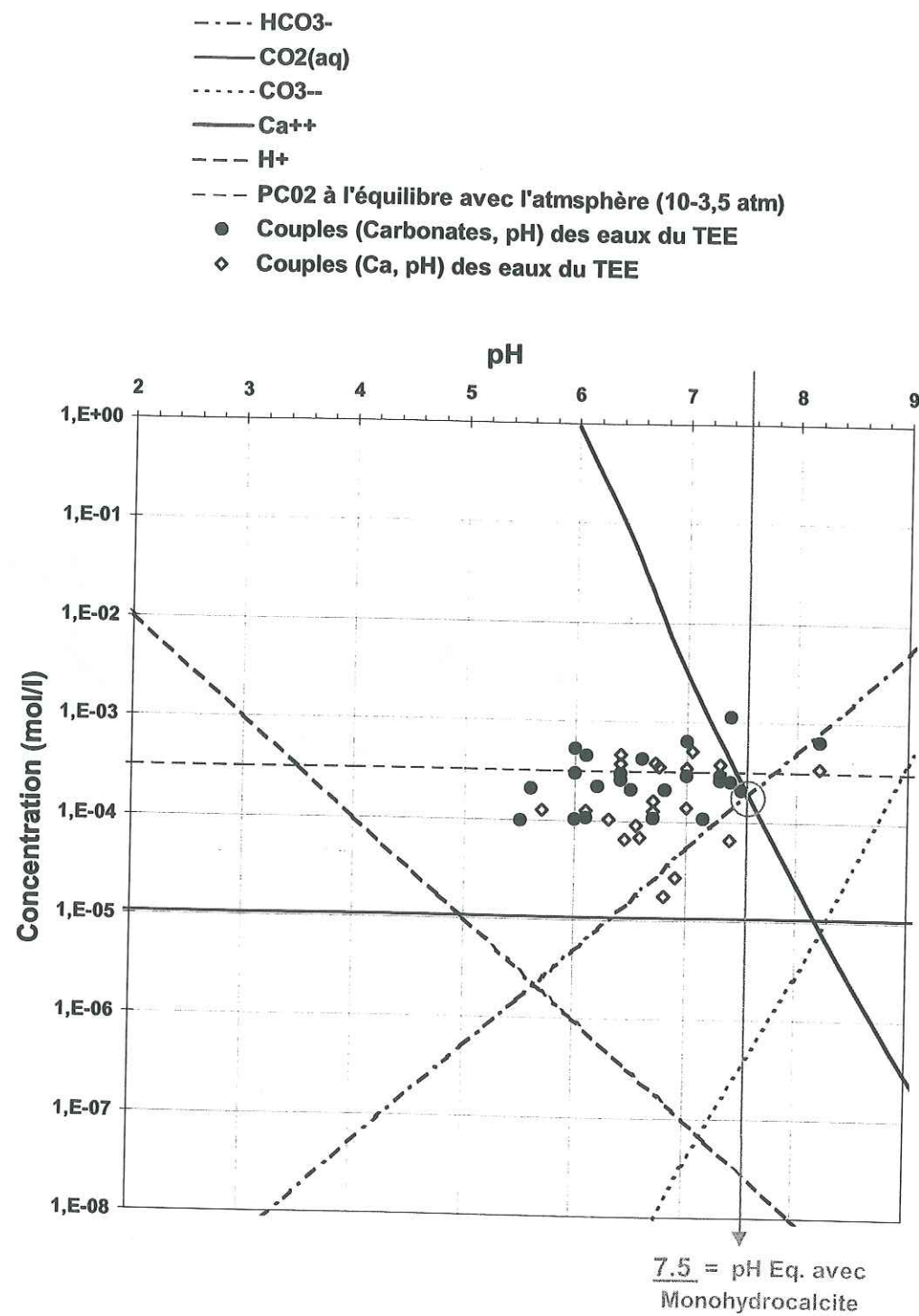


Figure 20. Position des couples (Ca, pH) et (Carbonates, pH) des eaux du TEE dans le diagramme de prédominance associé aux équilibres de précipitation de la monohydrocalcite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les teneurs en Ca et en carbonates dissous dans les eaux sont insuffisantes pour provoquer la précipitation de la monohydrocalcite lorsque le pH est inférieur à 7,5.

PARTIE 2.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ÉCOULEMENTS DE L'EAU ET LA GÉOCHIMIE DE L'URANIUM EN MILIEU NATUREL

PARTIE 2. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ÉCOULEMENTS DE L'EAU ET LA GÉOCHIMIE DE L'URANIUM EN MILIEU NATUREL

21. TRANSPORT PHYSIQUE DE L'EAU

211. LES RELATIONS FLUIDE-SOLIDE DANS LE SOL

La plupart des sols et sédiments sont constitués de grains minéraux solides, plus ou moins cimentés entre eux, formant un squelette autour duquel subsistent des espaces vides. Dans le volume poral, il faut distinguer l'eau liée immobile, l'eau libre mobile et la phase gazeuse (de Marsily, 1986). La totalité de l'eau libre ne participe pas à l'écoulement, du fait de la présence de pores non connectés ou en cul-de-sac, et de zones "dormantes". A l'interface air/eau, l'expression des forces de tension superficielle entraîne une différence de pression entre ces deux phases appelée *pression capillaire* P_c .

$$P_c = \frac{2\sigma_{ae}}{r} \quad (\text{bar}) \quad \text{Équation 1} \quad (\text{Équation de Laplace}),$$

où σ_{ae} est la valeur de la tension superficielle à l'interface air/eau à 20 °C, ($\sigma_{ae} = 0.0728 \text{ N/m}$) (CRC, 1968),
 r est le rayon de courbure de l'interface (du ménisque) ou le rayon du capillaire (m),

Si on assimile un sol à un faisceau de capillaires, r peut être pris comme le rayon des pores du milieu poreux. Lorsque le rayon des pores est très petit, la pression de l'eau interstitielle devient inférieure à la pression atmosphérique. La hauteur d'ascension de l'eau provoquée par la succion capillaire au-dessus de la surface libre de la nappe phréatique est :

$$h_c = \frac{2\sigma_{ae}}{(\rho_e - \rho_a)gR} \quad (\text{m}) \quad \text{Équation 2} \quad (\text{Loi de Jurin appliquée aux sols}),$$

où R est le rayon des pores (m),
 ρ_e est la masse volumique de l'eau à 20 °C (prise à 1000 kg/m³),
 ρ_a est la masse volumique de l'air à 20 °C (supposée nulle),

Comme les forces de capillarité dépendent de l'organisation du volume poral, la forme de la relation entre la pression capillaire h et la teneur en eau θ est une caractéristique spécifique à chaque sol. La relation $h(\theta)$ est appelée *courbe caractéristique d'humidité du sol*, ou *courbe de rétention d'eau*. Lorsque la phase liquide d'un sol est à l'équilibre hydrostatique, son profil de pression matricielle varie linéairement avec la profondeur et son profil hydrique correspond alors à la courbe $h(\theta)$ (voir Figure 21, et Musy et Soutter (1991)).

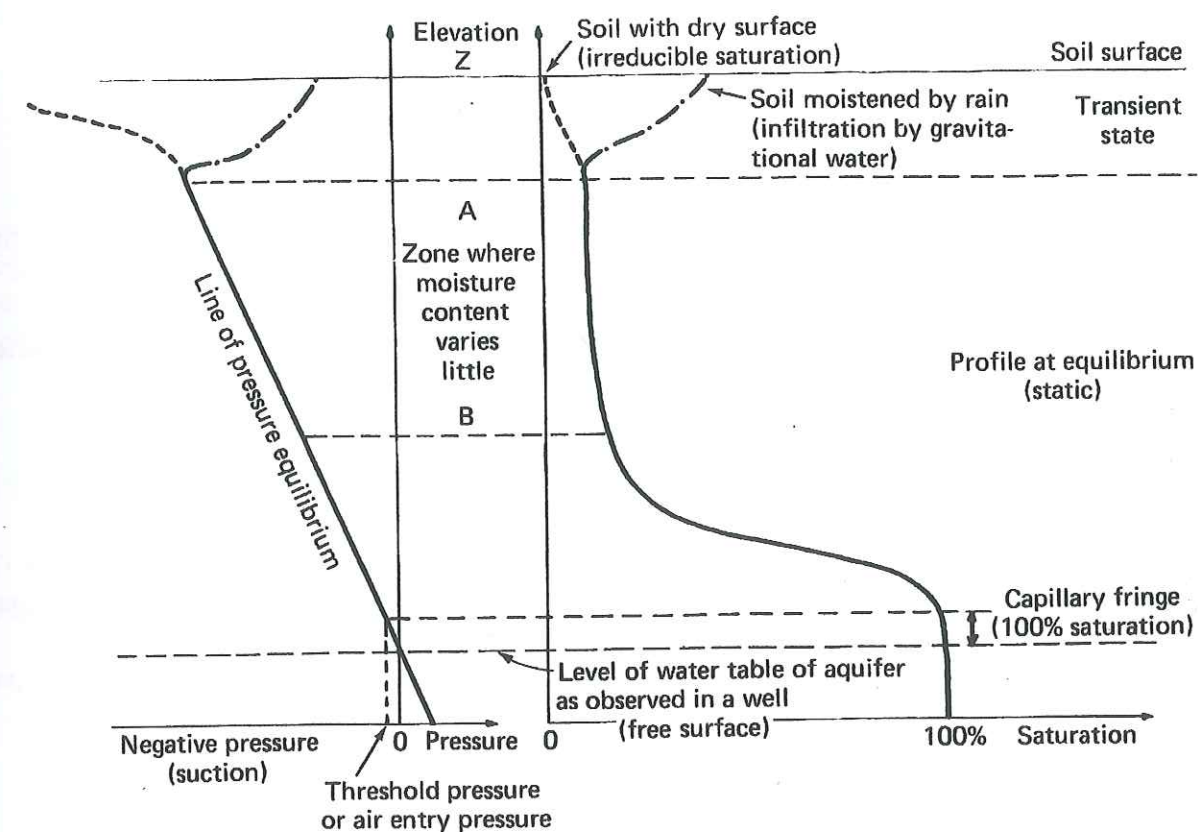


Figure 21. Profils de pression et de saturation en eau à l'équilibre dans un sol, au-dessous de la zone superficielle de transition, d'après de Marsily (1986). Près de la surface du sol sont représentés deux états transitoires, l'un en dessiccation et l'autre en imbibition après un épisode pluvieux. Ici, tout écart de la valeur de la pression matricielle par rapport à la droite d'équilibre traduit un état d'écoulement ascendant (à gauche de la droite) ou descendant (à droite, respectivement).

La courbe de rétention d'eau présente des phénomènes d'hystérésis avec la teneur en eau selon que l'on se trouve en régime de drainage ou d'infiltration (de Marsily, 1986; Musy et Soutter, 1991). Il existe des courbes de passage correspondant aux cycles intermédiaires transitoires entre ces deux régimes.

212. ÉQUATIONS DE BASE DES ÉCOULEMENTS

De nombreux travaux traitent déjà de la modélisation des écoulements d'eau dans les sols. Parmi eux, citons par exemple de Marsily (1986), Gaudet (1978), Gaudet et Vauclin (1987), Goblet (1989), Hillel (1980), Mermoud (1982), Musy et Soutter (1991), Vachaud (1968). Nous ne traiterons ici que des bases nécessaires à cette étude.

Le mouvement unidimensionnel de l'eau est décrit par l'équation dynamique, représentée par la loi de Darcy généralisée :

$$q = K(\theta) \frac{\partial H(\theta)}{\partial z} \quad \text{Équation 3}$$

Où :

q est la densité de flux volumique d'eau dans la direction verticale (m/s)

K est la conductivité hydraulique du sol (la perméabilité à saturation des hydrogéologues) (m/s)

H est la charge hydraulique totale (m)

Si on ne considère que les potentiels capillaires et gravitaires, l'expression de la charge totale en fonction de la teneur en eau est :

$$H(\theta) = h(\theta) + z \quad \text{Équation 4}$$

Où h est la pression de l'eau du sol exprimée en hauteur d'eau et z la cote verticale. L'axe Oz est orienté positivement vers le haut. Le terme moteur de l'écoulement est représenté dans l'Équation 3 par le gradient de pression.

Les relations hydriques caractéristiques $K(\theta)$ et $h(\theta)$ sont classiquement représentées par les fonctions :

- de Van Genuchten (Van Genuchten, 1980) :

$$\theta(h) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left[\frac{1}{1 + (\alpha h)^n} \right]^m \quad \text{Équation 5}$$

ou encore

$$\theta(h) = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) \left[1 + \left(\frac{h}{h_g} \right)^n \right]^{-m} \quad \text{Équation 6}$$

et

$$K = K_s \sqrt{\frac{(\theta - \theta_r)}{(\theta_s - \theta_r)}} \left[1 - \left[1 - \left(\frac{(\theta - \theta_r)}{(\theta_s - \theta_r)} \right)^{1/m} \right]^m \right]^2 \quad \text{Équation 7}$$

- de Brooks et Corey (Brooks et Corey, 1964) :

$$K = K_s \left(\frac{\theta}{\theta_s} \right)^\eta \quad \text{Équation 8}$$

Où θ_s est la teneur en eau à saturation du milieu poreux
 θ_r est la teneur en eau résiduelle

K_s (m/s) est la perméabilité à saturation

h_g (m) est le point d'inflexion de la courbe de rétention d'eau, qui est une expression possible de la hauteur d'ascension capillaire (dans ce cas $h_g \neq h_c$ voir p.62)

α (m⁻¹) est un paramètre égal à l'inverse de h_g

n et m sont des paramètres de forme liés entre eux

η est un paramètre d'ajustement de forme de la fonction de conductivité hydraulique

La Loi de Darcy a été établie dans des conditions particulières de l'écoulement laminaire en régime permanent, pour un fluide homogène, isotherme et incompressible dans une matrice poreuse homogène, isotrope et stable. La condition laminaire est généralement respectée dans les sols, sauf dans le cas d'écoulements à très faibles vitesses (voir aussi Musy et Soutter, 1991).

213. HYDRODYNAMIQUE ET TRANSPORT DE SOLUTÉS DANS LES SOLS

L'arrivée d'une précipitation pluvieuse à la surface du sol provoque l'apparition de quatre phénomènes :

- l'humidification du sol et l'infiltration
- le ruissellement de surface
- l'évaporation et la redistribution de l'eau
- les remontées de nappe

2131. L'humidification du sol et l'infiltration

Pendant la pluie, l'augmentation de l'humidité en surface n'entraîne pas nécessairement un écoulement vertical profond immédiat. Tant que les forces de succion capillaire dominent les forces de gravité, l'eau est retenue en surface et ne migre que très lentement. Quand la teneur en eau dépasse un seuil limite (capacité de rétention spécifique), l'eau se déplace plus rapidement vers le bas et humidifie une zone plus profonde du sol. L'infiltration présente souvent des écoulements préférentiels, en fonction de la structure du sol (Vervoort et al., 1999) ou de son caractère répulsif (Ritsema et Dekker, 2000).

2132. Le ruissellement de surface

Pendant la pluie, le flux surfacique d'arrivée d'eau à la surface du sol peut être supérieur à la perméabilité à saturation. La tranche supérieure du sol est saturée sur une faible épaisseur, mais l'humidité ne se propage pas suffisamment vite vers le bas pour assurer une infiltration efficace. Un excès d'eau apparaît alors en surface. Cette pellicule peut alors ruisseler suivant la ligne de plus grande pente, où accroître son épaisseur si le sol est plat.

2133. L'évaporation et la redistribution de l'eau

Même pendant la pluie, une partie non négligeable de la pluie arrivée au sol peut être immédiatement évaporée (de Marsily, 1986). L'évaporation dans la zone non saturée du sol se poursuit après la pluie. La diffusion gazeuse de la vapeur d'eau vers la surface est très lente, l'évaporation est donc surtout efficace à proximité de la surface. Le fort gradient de succion provoqué par l'évaporation de surface provoque un écoulement capillaire de l'eau vers le haut. Toutefois, plus la teneur en eau du sol est faible, plus il faut fournir d'énergie pour évaporer l'eau attachée par capillarité au sol. Le rendement de l'évaporation est donc plus élevé pour les sols très humides, et dépend fortement du pouvoir évaporant de l'atmosphère (température, vent, ensoleillement). La compétition entre capillarité et évaporation est ainsi soumise à un cycle journalier et saisonnier (Lakshmi et Wood, 1998). En été l'évaporation et la transpiration par les plantes peuvent être si intenses qu'il ne se produit pas d'infiltration jusqu'à la nappe.

Lorsque le processus d'infiltration lié à la pluie prend fin, l'existence de forts gradients de pression provoque une redistribution de l'eau dans le sol. Cette redistribution constitue un processus de rééquilibrage qui régule l'évolution du profil hydrique du sol, et qui se manifeste principalement par un transfert d'eau dirigé vers le bas (voir dans Musy et Soutter (1991)).

2134. Les remontées de nappe

Lorsque la pluie est très forte et les conditions climatiques défavorables à l'évaporation, des remontées de nappe se produisent et provoquent des redistributions d'eau importantes dans la zone insaturée (Hinz, 1998; Sun et Zhang, 2000). On admet que la reprise évaporatoire de la nappe est négligeable lorsque celle-ci est à plus de 10 à 15 m de profondeur (de Marsily, 1986).

2134. Le transport des solutés

Le mouvement des solutés et colloïdes accompagne naturellement le mouvement des eaux naturelles par un processus d'*advection*. La cinétique des réactions chimiques est ainsi en compétition permanente avec la cinétique de l'écoulement.

Les hétérogénéités des vitesses microscopiques dans le milieu poreux sont responsables d'un mélange de la phase liquide qui se rencontre à toute échelle d'observation. Cette *dispersion cinématique* d'origine hydrodynamique agit à la façon d'une diffusion Fickienne et doit être prise en compte dans les processus de transport en addition des phénomènes de *diffusion* provenant des gradients chimiques de concentration en solutés dans la phase liquide.

Dans la zone non saturée, le transport de solutés est influencé par la présence de zones d'eau stagnante. La tortuosité des trajectoires est importante dans la zone non saturée, et il existe des écoulements préférentiels qui peuvent accélérer le transport des solutés par rapport au cas d'un écoulement saturé (Musy et Soutter, 1991; Vervoort et al., 1999; Wildenschild et Jensen, 1999a). Dans la zone de battement de la nappe, la dispersion des solutés peut être assez réduite (Sun et Zhang, 2000) mais des phénomènes de mélange se produisent entre les eaux d'infiltration et les eaux de la nappe (Lehmann et al., 1998).

214. SIMULATION EXPÉRIMENTALE DES ÉCOULEMENTS EN COLONNES

Ce type d'expérimentation est largement utilisé pour la caractérisation hydrodynamique d'un milieu poreux, ou la simulation du transport d'un polluant par des méthodes de traçage (voir Martins, 1993).

Un traceur idéal de l'écoulement dans le milieu poreux n'interagit pas avec la matrice solide. Il peut être alors utilisé pour la détermination de la distribution des temps de séjour (DTS) d'un soluté dans le milieu poreux (voir dans Tevissen (1993)). Dans un système simple (écoulement permanent et déterminé, fluide incompressible, convection forcée) le temps de séjour t_s d'une molécule est le temps qu'elle met pour effectuer le parcours entre la section d'entrée du milieu poreux et la section de sortie. L'écoulement de débit Q constant est caractérisé par la distribution des temps de séjour $E(t_s)$ telle que $E(t_s) dt_s$ est la fraction du débit de sortie contenant les molécules dont le temps de trajet est compris entre t_s et $t_s + dt_s$. La DTS présente la propriété :

$$\int_0^{\infty} E(t_s) dt_s = 1 \quad \text{Équation 9}$$

La DTS peut être caractérisée par son moment d'ordre 1, ou temps de séjour moyen $\langle t_s \rangle$ de l'eau dans le milieu poreux, :

$$\mu_1 = \langle t_s \rangle = \int_0^{\infty} t_s E(t_s) dt_s \quad \text{Équation 10}$$

Si l'on considère une colonne de laboratoire parcourue par un écoulement de débit Q , la mesure de la DTS consiste mesurer le signal de sortie en réponse à un signal d'entrée impulsif. Divers types de signaux d'entrée sont habituellement utilisés :

- l'injection impulsion

L'injection impulsion correspond à l'injection d'une quantité finie de traceur (n_0 moles) en un temps très court par rapport au temps de renouvellement moyen du volume d'eau dans la colonne. Le signal d'entrée est un donc pic très étroit. La réponse à ce signal supposé instantané est relié à la DTS par la relation suivante :

$$E(t) = \frac{Q}{n_0} C(t) \quad \text{Équation 11}$$

Le calcul du temps de séjour moyen est réalisé après digitalisation de la courbe de restitution (ou de *percée*) $E(t)$, et en utilisant l'Équation 10. Une estimation graphique du temps de séjour moyen dans la colonne est obtenue par l'abscisse t_{max} du maximum de restitution du traceur (voir Figure 22). La quantité totale de traceur ayant circulé dans la colonne est obtenue par l'intégration de l'Équation 11 sur le temps.

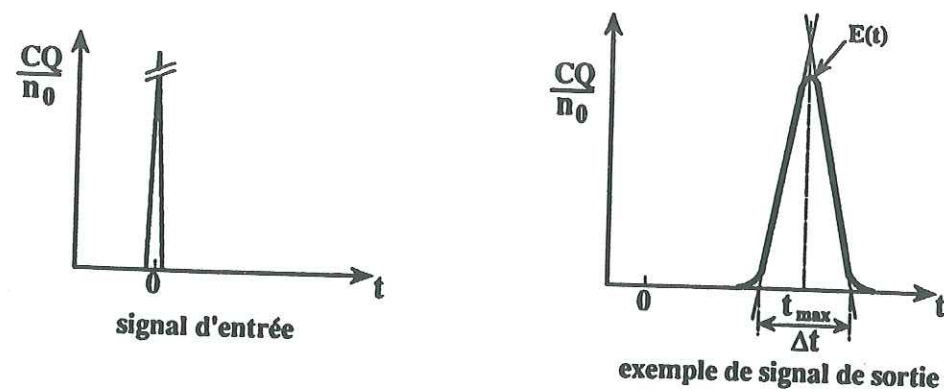


Figure 22. Mesure du temps de séjour moyen dans une colonne à partir d'une injection impulsion, d'après Tevissen (1993).

- l'injection échelon

L'injection échelon se caractérise par le brusque passage d'une alimentation avec une solution sans traceur à une solution où la concentration du traceur est C_0 .

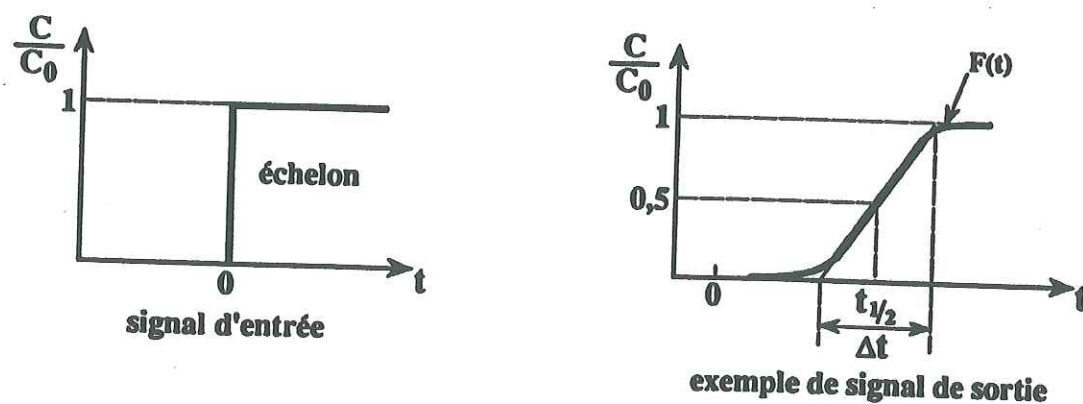


Figure 23. Mesure du temps de séjour moyen dans une colonne à partir d'une injection échelon, d'après (Tevissen, 1993).

La courbe normée $F(t)$ est la réponse à l'injection échelon, elle est la primitive de la DTS :

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} = \int_0^t E(t_s) dt_s \quad \text{Équation 12}$$

Une estimation graphique du temps de séjour moyen dans la colonne est obtenue par l'abscisse $t_{1/2}$ de la moitié de la rampe de percée Δt . Dans le cas d'un traceur idéalement non retenu, la concentration en fin de traçage doit être égale à la concentration injectée C_0 .

- l'injection créneau

Si la taille de l'injection créneau est suffisante le signal de sortie atteint un palier de concentration. Le signal sera alors traité comme dans le cas de l'injection échelon en phase de percée, ou en phase de rinçage.

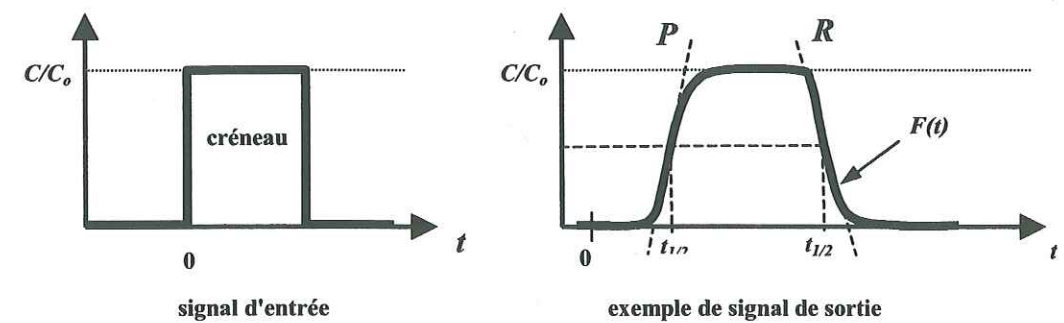


Figure 24. Mesure du temps de séjour moyen dans une colonne à partir d'une injection créneau. Les phases de percées et de rinçage sont respectivement indiquées par les lettres P et R.

Les courbes de percée s'expriment en fonction du temps expérimental t , ou sous une forme adimensionnée (rapport du volume circulé au volume d'eau présent dans la colonne (V/V_0)). Par convention on provoque l'injection au temps $t=0$, ou à $V/V_0=0$.

La courbe de restitution du traceur, dans un milieu poreux dont la taille des pores est monodistribuée et en l'absence d'écoulements préférentiels, est unimodale et symétrique. Des déformations de la courbe de percée peuvent toutefois se produire. En domaine non saturé, on observe dans des milieux sableux une sortie anticipée des traceurs, proportionnelle à l'état de désaturation du milieu poreux (Padilla et al., 1999). Un effet de traînée lié à la diffusion du traceur dans des zones stagnantes est observé sur les courbes de percée (voir Martins (1993)), mais cet effet ne semble pas systématique car la fraction d'eau immobile peut être très faible dans la colonne (Maraqa et al., 1997).

22. GÉOCHIMIE DE L'URANIUM DANS LES MILIEUX AQUATIQUES

Une revue complète du comportement de l'uranium dans les milieux naturels est donnée dans Ragnarsdottir et Charlet (in press).

La grande mobilité des électrons de la couche 4f de l'uranium explique sa forte sensibilité aux conditions redox. Les propriétés de solubilité et de complexation de l'uranium en solution découlent directement de son degré d'oxydation.

221. OXYDATION DE L'URANIUM MÉTALLIQUE

L'uranium métallique est très instable. Vers 30 à 40 °C, la fugacité d'oxygène du milieu contrôle la cinétique de corrosion oxydative de l'uranium. L'oxydation de U^0 en dioxyde d'U(IV) est catalysée par l'eau. La cinétique d'oxydation est donc accélérée proportionnellement à l'humidité de l'air, mais surtout pour des températures importantes, entre 40 et 500°C. L'enkystement de l'uranium métal par l'oxyde d'uranium (IV) cristallisé $UO_2(cr)$ gris-noirâtre ne forme pas une couche protectrice : l'oxyde s'écaille lorsqu'il atteint quelques microns d'épaisseur (Pannetier, 1980). La desquamation peut ainsi se poursuivre jusqu'au centre du fragment d'uranium qui se désagrège rapidement.

Dans un deuxième temps apparaissent des phénomènes d'oxydation supplémentaires dus à l'action de l'eau météorique. La dissolution oxydative de l'uraninite est responsable de l'apparition d'oxydes supérieurs d'U(VI) plus ou moins hydratés de couleur jaune à vert (Hedhili et al., 2000; McEachern et Taylor, 1998; Torrero et al., 1997). La dissolution de l'uraninite est supérieure lorsque le pH est faible, et que la fugacité d'oxygène est importante (Torrero et al., 1997). La formation d'oxydes supérieurs de type U_3O_8 se produit pour des conditions de températures bien supérieures à celles rencontrées dans la nature, mais qui peuvent se produire lors de l'oxydation pyrophorique de l'uranium métallique lors d'essais pyrotechniques.

Les composés d'U(VI) formés par l'oxydation de $UO_2(cr)$ sont solubles, donc candidats au transport dans les sols via l'action de l'eau de pluie.

222. COMPLEXATION ET SOLUBILITÉ DE L'URANIUM DANS LES EAUX NATURELLES

Parmi les cinq états d'oxydation connus pour l'uranium, à savoir 0, +III, +IV, +V et +VI, seuls deux états d'oxydation principaux sont à considérer en solution aqueuse, dans les systèmes naturels de la géosphère externe (Ragnarsdottir et Charlet, in press) :

2221. l'uranium (IV)

L'hydrolyse de l'ion U^{4+} entraîne la formation d'oxyhydroxydes fortement insolubles en milieu réducteur, dès lors qu'on ne se trouve plus en milieu très acide ($pH < 1$) (Ragnarsdottir et Charlet, in press). Dans les conditions générales des eaux naturelles, l'uranium (IV) est majoritairement présent sous les formes $U(OH)_4(aq)$, $U(OH)_2^{2+}$, $U(OH)^{3+}$ (Ragnarsdottir et Charlet, in press), et sous la forme de chaînes polymérisées du monomère $U(OH)_4(aq)$ (Grenthe et al., 1992). La forte insolubilité de l'U(IV) entraîne rapidement la précipitation d'uraninite $UO_2(cr)$ ou d'autres oxydes de stœchiométrie proche et de valence plus élevée, comme $UO_{2.25}$ et $\beta-UO_{2.333}$ (Grenthe et al., 1992). Cette précipitation peut contribuer à l'immobilisation de l'uranium dans les sols (Ragnarsdottir et Charlet, in press). La solubilité de l'U(IV) est inversement proportionnelle à la cristallinité de l'oxyde d'uranium formé (Langmuir, 1997). La précipitation d'uraninite sous la forme colloïdale est facilement réalisée, et donne à l'uranium une

très forte mobilité potentielle (van der Lee et al., 1992). La matière organique (Nakashima et al., 1999) et l'activité bactérienne (Abdelouas et al., 1998a) du sol peuvent réduire l'U(VI) avec des cinétiques de l'ordre d'un jour (Panak et al., 1998). Le rendement de la réduction dépend fortement du pH et varie de 10,3% à pH 3,1 à 99,2% à pH 6,2 (Panak et al., 1998).

La dissolution de l'oxyde d'uranium(IV), et en particulier de sa forme uraninite, se produit essentiellement en milieu oxydant (Cachoir et al., 1996) et se déroule en deux étapes : dans un premier temps, la surface de dioxyde d'uranium incorpore les éléments légers (H_2O) par un mécanisme à cinétique très lente et change de stœchiométrie (Torrero et al., 1997), surtout en conditions alcalines. On peut alors observer la précipitation d'oxydes de valences plus élevées, comme $UO_{2.25}$ et $\beta-UO_{2.333}$ (Grenthe et al., 1992). Le deuxième temps est contrôlé par un équilibre thermodynamique (Bruno et al., 1997) avec formation d'oxydes hydratés d'uranium (VI) de type schoepite $UO_3 \cdot 2H_2O$ (Cachoir et al., 1996; Pannetier, 1980). La présence de CO_2 favorise et accélère la dissolution oxydative du dioxyde d'uranium (De Pablo et al., 1999). Les taux de dissolution moyens, mesurés sur le terrain, pour le mécanisme d'altération de l'oxyde d'uranium vont de 0,065 à 0,14 an^{-1} (Killough et al., 1999).

La dissolution oxydative de l' UO_2 en milieu naturel est provoquée par l'eau de pluie riche en oxygène dissous, principal agent oxydant dans les eaux interstitielles du sol. La consommation d'oxygène qui accompagne l'oxydation de l'uraninite tamponne le potentiel redox du milieu (De Windt et van der Lee, 2000), mais si l'on se trouve à l'interface entre deux milieux de géochimie contrastée on peut observer le développements de fronts redox mobiles (De Windt et van der Lee, 2000; Lichtner, 1993).

2222. l'uranium (VI)

C'est l'état le plus stable en solution aqueuse. U(VI) est présent sous forme d'ion uranyle UO_2^{2+} dominant en pH acide, mais candidat à la complexation par un nombre varié de ligands inorganiques ou organiques en fonction de la composition et du pH de la solution.

- les complexes hydroxylés

Les principaux monomères hydroxylés d'U(VI) formés en fonction du pH sont donnés dans Grenthe et al. (1992). L'hydrolyse des ions uranyles commence vers pH 3 et se poursuit lorsque l'acidité du milieu diminue. L'espèce non chargée $UO_2(OH)_2(aq)$ prédominante aux pH neutres est susceptible de produire par dissociation les cations UO_2^{2+} ou $UO_2(OH)^+$, ce qui favorise la sorption de l'uranium sur des surfaces chargées négativement (Abdelouas et al., 1998b). L'apparition progressive de polymères hydroxylés d'uranium lorsque le pH devient supérieur à 4 explique la décroissance de la solubilité de la schoepite qui devient minimale dans la gamme de pH entre 6 et 8. En conditions oxydantes, la phase d'uranium (VI) la plus insoluble est la schoepite $UO_3 \cdot 2H_2O (cr)$ (Grenthe et al., 1992). La schoepite précipite vers pH 4 à partir de l'ion uranyle et reste sous forme de colloïdes jusque vers pH 7. La précipitation de schoepite favorise l'immobilisation de l'uranium dans les milieux naturels, mais la prise en compte d'une cinétique de précipitation potentiellement lente est favorable à la migration de l'U(VI) sous forme dissoute (De Windt et van der Lee, 1999).

- les complexes carbonatés

Dans les eaux naturelles en équilibre avec l'atmosphère, les carbonates dissous sont de forts complexants pour l'U(VI) pour des pH supérieurs à 7 (Grenthe et al., 1992). Certains complexes carbonatés chargés négativement inhibent la sorption de l'uranium sur des surfaces négativement chargées (Abdelouas et al., 1998b). Pour un pH supérieur à 5 et selon la teneur en carbonates du milieu, l'équilibre de solubilité de la schoepite peut ne plus se réaliser avec les complexes hydroxylés mais avec les complexes urano-carbonatés. Dans ce cas, la précipitation de la schoepite est inhibée et la mobilité potentielle de l'uranium augmente. La seule phase solide carbonatée stable de l'uranium (VI) est la rutherfordine $\text{UO}_2\text{CO}_3(\text{cr})$. Elle ne précipite jamais dans les conditions d'eaux naturelles. En milieu réducteur contenant beaucoup de carbonates dissous, de l'aragonite précipite et peut observer une coprécipitation très lente d'U(IV) (Abdelouas et al., 1998a).

- les complexes phosphatés

Les phosphates sont de très forts complexants de U(VI). Les complexes phosphatés d'uranium (VI) sont particulièrement insolubles et diminuent la solubilité de l'uranium dans les eaux naturelles (Elless et Lee, 1998; Sandino et Bruno, 1992). La solubilité des complexes urano-phosphatés à pH 5-7 est de l'ordre de la trentaine de $\mu\text{g/l}$ (Sandino et Bruno, 1992). Les équilibres de complexation et de solubilité entre U(VI) et différents ligands phosphatés sont décrits dans (Grenthe et al., 1992). Elless et Lee (1998) remarquent que lorsque la solubilité de l'uranium dans un sol est contrôlée par les phosphates d'uranyle, la solubilité est le facteur critique à considérer dans l'étude de mobilité en préférence aux processus de sorption.

2223. La composition isotopique de l'uranium naturel

Les trois isotopes de l'uranium les plus abondants dans la nature sont l' ^{238}U , l' ^{235}U et l' ^{234}U . Ces isotopes n'étant pas fractionnés dans les processus naturels comme la fusion, la cristallisation ou les réactions de sorption, leur abondance relative est fixée dans la nature. Le Tableau 13 donne la composition isotopique de l'uranium naturel¹.

Tableau 13 . Valeur des abondances isotopiques de l'uranium naturel, d'après Pannetier (1980).

Isotope :	^{238}U	^{235}U	^{234}U
Abondance (en %)	99.28	0.718	0.0056

Le rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ de l'uranium naturel ainsi défini est égal à :

¹ Le terme "uranium naturel" ne désigne pas un "uranium que l'on trouve dans un milieu naturel", mais doit être réservé à un uranium dont la composition isotopique est celle donnée dans le Tableau 13.

$$\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 0.0072 \quad \text{soit } 0.72\% \quad \text{Équation 13}$$

L'uranium est appelé "enrichi" ou "appauvri" si la valeur de son rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ est respectivement supérieur ou inférieur à la valeur naturelle.

223. COMPLEXATION DE L'URANIUM A LA SURFACE DES SOLIDES

Le coefficient de sorption (ou de rétention) K_d est souvent utilisé pour une description semi-quantitative et à l'équilibre de la rétention d'un élément X dans un sol donné, pour des conditions géochimiques données (pH, force ionique, rapport massique solution/solide). Il est défini comme le rapport de la concentration de l'élément dans la phase solide C_s^X sur la concentration en solution C_l^X exprimées en (mg/l), et mesuré expérimentalement en réacteur fermé (batch) :

$$K_d = \frac{C_s^X}{C_l^X} \quad \text{ou} \quad K_d = \frac{C_o - C_l^X}{C_l^X} \cdot \frac{V}{M} \quad \text{Équation 14,}$$

C_o (mg/l) est la concentration initiale en solution, V/M est le rapport solution/solide, où V est le volume de solution (ml) dans le réacteur et M la masse de solide (g). L'unité du coefficient de rétention est le (ml/g) ou le (l/kg).

Dans la revue qui suit, nous ne considérerons que les phases les plus susceptibles d'intervenir dans la géochimie de l'uranium en milieu naturel (Ragnarsdottir et Charlet, in press), et plus particulièrement dans le sous-sol des Landes de Gascogne (voir chap. 133, p.34).

- les oxyhydroxydes de fer

Le fer est un élément très sensible aux conditions d'oxydoréduction du milieu. Il existe sous trois degrés d'oxydation 0, +II et +III. Fe(II) est stable et très soluble en milieu anoxique, mais s'oxyde rapidement en Fe(III) au contact de l'oxygène atmosphérique. Les réactions d'hydrolyse et d'oxygénation de Fe(II) en milieu homogène et hétérogène sont résumées dans Liger (1996). Le diagramme de prédominance du fer en fonction de pH et du potentiel d'oxydoréduction est donné Figure 25.

L'oxydation de Fe(II) en Fe(III) est à l'origine de la précipitation de nombreux oxyhydroxydes ferriques comme par exemple la goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ (jaune), l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rouge), la lépidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ (orange) ou la ferrihydrite $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (brune). On les rencontre à l'interface entre la zone oxique (oxydante) et zone anoxique (réductrice) de certains sols (Duchaufour, 1991). La faible solubilité du fer ferrique implique son rôle important dans les processus naturels de transfert de solutés ou de solides en suspension. De nombreux travaux ont ainsi démontré le rôle catalytique des oxyhydroxydes de Fe(III) dans l'adsorption et la réduction

de U(VI), rôle dans lequel les réactions redox tiennent une grande place (Liger, 1996). L'adsorption de Fe(II) sur la surface des solides semble parfois favorisée par la présence de substances humiques (Welch et Lico, 1998), ce qui est à l'origine d'un recouvrement des grains du sol par un film ferro-humifère.

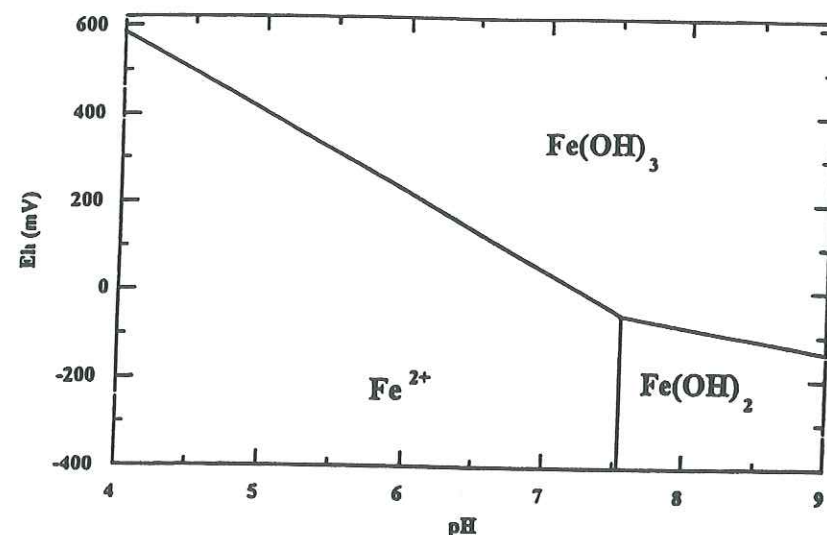


Figure 25 . Diagramme Eh-pH du fer

En milieu oxydant, l'adsorption de U(VI) à la surface des oxyhydroxydes de fer est maximale entre pH 6 et 7, et réversible si le pH varie (Bargar et al., 1999; Ho et Miller, 1985a; Hsi et Langmuir, 1985; Waite et al., 1994). La coprécipitation réversible de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ est possible (Bruno et al., 1995; Welch et Lico, 1998), tout comme la réduction à l'interface de milieux oxydés et anoxiques de formes inorganiques de l'ion uranyle par Fe(II) adsorbé (Liger, 1996). La réversibilité des mécanismes de sorption et leur sensibilité vis-à-vis de la teneur du milieu en matière organique (Morrison et al., 1995), ou bien des modifications des conditions chimiques du milieu peuvent entraîner une désorption importante de l'uranium fixé (Cromieres, 1996; Gabriel, 1998).

La cinétique de sorption de U(VI) sur des oxyhydroxydes de type goethite et ferrihydrite se déroule en deux étapes, la première rapide (quelques secondes à quelques heures) (Barnett et al., 2000) et la deuxième plus lente (de l'ordre de quelques jours à 10 jours) (Bruno et al., 1995; Hsi et Langmuir, 1985; Waite et al., 1994).

La composante lente de la cinétique d'adsorption de l'uranium (VI) sur les oxyhydroxydes de fer doit être prise en compte lors des études expérimentales où il existe une compétition entre les cinétiques d'écoulement et d'adsorption, dans ce cas la forme de la courbe de percée dépend autant des processus cinétiques que de la non-linéarité de l'isotherme d'adsorption (Gabriel, 1998).

Dans le cas d'études de désorption, il faut distinguer les désorptions en conditions chimiques constantes des désorptions accidentelles provoquées par une modification des conditions du milieu. Dans le premier cas, la majeure partie de l'uranium reste piégée dans la colonne, même après plusieurs cycles de désorption (Ho et Miller, 1985a). Dans le deuxième cas, la réponse à une modification du pH, de la force ionique ou du potentiel redox est très rapide (effet de front)

(Ho et Miller, 1985a; Hofmann, 1999; van der Lee et al., 1992), avec une cinétique supérieure à celle de la sorption (Gabriel, 1998).

- les oxyhydroxydes d'aluminium

La forme ionique de l'aluminium, échangeable et libérée par l'altération des sols est Al^{3+} . Cette forme est bien représentée dans les eaux interstitielles du sol à condition que l'acidité soit suffisante (voir Duchaufour (1991). Pour un pH supérieur à 5, les complexes hydroxylés $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ dominent et augmentent la mobilité de l'aluminium. La fraction d'aluminium intégrée aux argiles de néoformation des sols est beaucoup plus importante que celle du fer, mais les oxydes insolubles d'aluminium sont moins abondants dans les sols que les oxydes insolubles de fer. L'aluminium peut aussi se substituer au fer dans les cristaux de goethite.

L'adsorption de l'uranyle par les oxydes d'alumine se produit en pH neutre (Sylwester et al., 2000). Plotnikov et Bannykh (1997) décrivent la coprécipitation d'hydroxydes métalliques (Fe, Al) et d'hydroxydes d'uranium(VI) neutres pour des pH supérieurs à 4,5.

- la matière organique (acides humiques et fulviques)

La matière organique naturelle comprend une vaste gamme de molécules depuis CH_4 jusqu'à des polymères de grande taille (colloïdaux ou particuliers) et de structure très complexe. Elle est omniprésente dans les eaux naturelles superficielles ou souterraines. La classification des substances humiques, leur composition, leur nature polyélectrolytique ainsi que leur caractère acido-basique et redox sont décrits dans Dierckx et al. (1999), Kim et al. (1991), Lesourd-Moulin (1985). Leurs propriétés sont largement variables avec le pH et la valeur de leur poids moléculaire peut varier sous l'effet d'un gonflement par solvatation ou de processus d'aggrégation - dispersion en milieu aqueux (Lesourd-Moulin, 1985).

Le système ternaire uranium-acides humiques- CO_2 a été étudié en fonction du pH par Laszak (1997), Lesourd-Moulin (1985), Zeh et al. (1997). L'uranium se présente en solution sous une forme complexée par les acides humiques entre pH 3 et pH 7 (Laszak, 1997; Zeh et al., 1997). Les complexes urano-humiques sont chargés négativement (Benes et al., 1998b).

Le maximum de sorption de l'uranium sur des acides humiques a lieu entre pH 4 et 7 pour une eau à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique (Zeh et al., 1997). L'augmentation de teneur en carbonates, complexant compétiteur des acides humiques, inhibe la sorption de U(VI) surtout en pH neutre à légèrement alcalin (pH 7 à 8) (Zeh et al., 1997). L'uranium se concentre dans les fractions humiques les plus petites (Zhang et al., 1997). Les complexes uranium-acides humiques formés sont très stables, d'autant plus si l'uranium est au degré d'oxydation (IV) (Lesourd-Moulin, 1985). Le rôle des substances humiques comme complexe intermédiaire lors de la sorption de l'uranium sur les phases solides reste assez controversé : l'adsorption de l'uranium sur des particules d'hématite en présence d'acide humique peut être favorisée en pH acide (Lenhart et Honeyman, 1999; Murphy et al., 1999), ou inhibée (Ho et Miller, 1985a).

Les substances humiques présentent, en plus de leur fort pouvoir complexant et réducteur des cations métalliques, des propriétés de sorption à la surface de solides (Murphy et al., 1992). La composition du sol (Shen, 1999a) et la force ionique du milieu (Murphy et al., 1992) sont deux paramètres qui contrôlent ces processus de sorption. La création d'un film organique à la surface de minéraux comme la silice, les argiles ou les oxydes de fer peut masquer totalement leur surface et modifier considérablement leur propriétés de réactivité (Benes et al., 1998a;

Labonne-Wall et al., 1997; Murphy et al., 1992; Shen, 1999b). La capacité de sorption d'acides humiques d'un sol est augmentée s'il possède un rapport atomique (Al+Fe)/Si élevé (Shen, 1999a).

La complexation de l'uranium par les substances humiques permet d'envisager soit une augmentation des capacités de transport (Buckau et al., 2000), soit une augmentation des capacités de rétention à la surface des solides (Labonne-Wall et al., 1997).

- la silice

Le quartz est une forme très abondante de la silice dans les sols et les roches. Les formes cryptocristallines ou amorphes de la silice sont variées (Deer et al., 1992). Les réactions de sorption de l'uranium sur ces composés sont explicités dans (Gabriel, 1998; Mignot, 2001). La sorption de l'uranyle sur ces composés devient importante pour des pH supérieurs à 4-5. Toutefois, lorsque l'uranium se trouve dans un milieu complexe où plusieurs minéraux se côtoient, il est rare que ce soit la silice qui contrôle son comportement. En présence d'acide humique, un film organique se crée sur les surfaces de silice en pH acide et neutre (Labonne-Wall et al., 1997). L'état de charge de la surface de la silice est modifiée, et la sorption de l'uranium sur la silice est diminuée. Dans ce cas, l'action des substances humiques est donc de renforcer la mobilité de l'uranium par complexation en solution. Si par contre la couverture des grains est constituée d'oxydes de fer, la sorption de l'uranium est renforcée (Gabriel, 1998). Le rôle des gels de silice très mobiles, dont la surface spécifique est importante, doit être mentionné comme vecteur potentiel de l'uranium dans les milieux saturés en silice dissoute.

- les argiles et micas

Les quatre groupes les plus importants d'argiles sont les kaolinites, les illites, les smectites et les vermiculites. Leur description est détaillée dans Deer et al. (1992). De par leur structure en feuillets, les micas et surtout les argiles ont une grande surface spécifique et une forte capacité de rétention d'espèces chargées à leur surface.

Ces minéraux sont des matériaux connus pour leur fort pouvoir de fixation de l'uranium en milieu naturel (Akçay et al., 1996; Ames et al., 1983; Arnold et al., 1998; Del Nero et al., 1999; Idemitsu et al., 1995; McKinley et al., 1995; Barnett, 2000; Syed, 1999; Tsunashima et al., 1981).

La sorption de l'uranium sur la montmorillonite est maximum aux alentours de pH 7 (Sylwester et al., 2000). Une proportion significative, mais non majoritaire, de l'uranium est sorbé sur les argiles en position échangeable avec une cinétique de l'ordre de quelques jours (Del Nero et al., 1999).

La sorption d'acides humiques sur les argiles est maximum en pH acide et augmente avec la force ionique (Benes et al., 1998a; Kretzschmar et al., 1997b). La charge surfacique de la kaolinite, positive en pH acide, est inversée proportionnellement à la quantité d'acides humiques sorbés. Ce type de processus augmente la sorption de l'uranium sur les argiles pour des pH inférieurs à 5 mais l'inhibe pour des pH supérieurs à 8 (Benes et al., 1998b; Benes et al., 1998a). Enfin, la présence de colloïdes argileux dans un aquifère peut entraîner un recouvrement de la surfaces des grains du sol (Abdelouas et al., 1998b), comme dans le cas des substances humiques.

224. L'URANIUM DANS LES SOLS NATURELS ET LES SOLS CONTAMINÉS

L'uranium est généralement considéré comme un élément trace dans les roches et les sols, c'est à dire que sa concentration massique est inférieure à 0.1% de la roche totale, c'est à dire 1000ppm. Les processus de fractionnement qui se déroulent lors de l'histoire magmatique des roches (fusion partielle, cristallisation fractionnée) ont pour résultat d'enrichir certaines roches en uranium. L'Annexe 12 regroupe diverses valeurs moyennes de teneur en uranium dans divers types de roches magmatiques, volcaniques, sédimentaires ainsi que dans quelques sols. Les teneurs naturelles dans les roches varient grossièrement entre 0.1 et 20 µg/g. Des processus d'enrichissement des roches en uranium naturel existent, tels que l'hydrothermalisme, l'altération, la maturation de la matière organique ou la concentration par complexation sur des ligands forts. La région d'Oklo (Gabon) contient des sites où l'enrichissement en minerai d'uranium des roches est si intense qu'il a permis la formation et le fonctionnement de cinq réacteurs nucléaires naturels. Les concentrations en uranium des niveaux pélitiques constituant le toit du réacteur naturel de Bangombé, près d'Oklo, contiennent jusqu'à près de 360 µg/g d'uranium (Del Nero et al., 1999). Les minerais phosphatés sont également très enrichis en uranium, avec des teneurs variant entre 40 et 120 µg/g. On retrouve cet enrichissement dans les engrais phosphatés avec des teneurs entre 200 et 800 µg/g. L'utilisation de tels engrais en agriculture est donc une source potentielle de contamination qui peut relever de façon significative le fond géochimique naturel en uranium dans les eaux souterraines.

L'impact sur les sols des activités industrielles utilisant de l'uranium se manifeste principalement de deux façons :

1- par la présence de teneurs en uranium anormalement élevées

Plusieurs études ont décrit le marquage du milieu naturel par de l'uranium à proximité d'installations industrielles comme les exploitations minières (Brown et al., 1998; Dhoun et Evans, 1997; Gabriel, 1998; Welch et Lico, 1998) ou les sites de stockage (Thompson, 1997). L'impact de la présence d'uranium est généralement décrit comme très localisé, en particulier dans les sols où les processus de sorption favorisent l'immobilisation de l'uranium.

Dans la région de Karnes County (Texas, USA), l'activité de mines d'uranium a engendré en 30 ans d'exploitation la contamination d'une zone résidentielle située à proximité du site. Une étude récente (McConnell et al., 1998) a permis de quantifier le marquage des sols par l'activité des installations minières. Le tableau 7 regroupe des valeurs de teneur en uranium dans le secteur de la mine, dans le secteur des stériles de déblais, en comparaison avec les teneurs rencontrées dans les sols non contaminés, dans un rayon de 14 km autour du site minier. On remarque que les valeurs les plus élevées mesurées en zone contaminée restent de l'ordre de grandeur de concentrations naturelles en uranium (teneurs entre 0.1 et 20 µg/g), observées dans divers sols ou roches (voir Annexe 12).

Dans un cas beaucoup plus proche du contexte de la présente étude, l'administration militaire américaine signale le cas d'une contamination de surface en uranium appauvri sur la base aérienne de Nellis (Nevada, USA) (US Army Corps of Engineers, 1997). A la suite d'entraînements et d'essais utilisant des munitions en uranium, appréciées pour leur haute capacité de pénétration, près de 27 tonnes d'uranium appauvri sont répartis sur une surface d'environ 25000 m² de terrain désertique autour du point d'impact des munitions. Les teneurs en uranium

dans les zones contaminée et non contaminée sont reportées dans l'Annexe 13. Ces résultats montrent que le niveau de contamination des zones de tir se situe à environ 1 ordre de grandeur et demi au-dessus du niveau du fond géochimique de la zone non contaminée. La répartition spatiale des éclats est concentrée autour du point de tir : la contamination est localisée. De plus, des mesures gammamétriques provenant de tranchées creusées dans la zone contaminée montrent que la contamination est superficielle, et qu'on n'observe aucune pénétration d'uranium appauvri à plus de 30 cm de profondeur. Le climat aride et l'épaisseur importante de la zone insaturée sur ce site (100m) ont permis aux ingénieurs de l'armée américaine de conclure qu'aucune infiltration profonde n'était susceptible de se produire. L'impact environnemental de ce type de contamination s'avère être fortement réduit (US Army Corps of Engineers, 1997). Lorsque l'on compare les données de l'Annexe 13 entre elles, on voit un écart de deux ordres de grandeur environ entre une contamination de type minière et celle, beaucoup plus localisée, de type pyrotechnique. Toutefois, un marquage significatif du sol n'est pas forcément synonyme de risque environnemental important.

2- par la valeur de rapports isotopiques de l'uranium différents du rapport naturel

Le 30 septembre 1999, un incident de criticité s'est produit dans un bâtiment abritant un dispositif d'enrichissement de l'uranium à la centrale de Tokai-mura, au Japon. A la suite de cet incident, une campagne de prélèvement dans les sols aux alentours du bâtiment pour déceler une éventuelle contamination du milieu en uranium (Yoshida et al., 2000). Une partie des résultats de cette étude sont présentés dans le l'Annexe 13. Si les teneurs en uranium des sols ne présentent pas d'anomalie et restent de l'ordre des teneurs rencontrées dans les roches et sols naturels de la région, des valeurs du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ supérieures à la valeur naturelle mettent en évidence un marquage des sols du site sol à proximité de l'installation d'enrichissement.

Dans les sols, l'immobilisation de l'uranium est importante, à l'image d'autres radionucléides comme de césium (Chibowski et al., 1999; Maes et al., 1999).

La réversibilité des réactions de sorption est souvent partielle (Ho et Miller, 1985a) et conduit, en conditions géochimiques constantes, à des désorptions limitées à cinétiques lentes (Braithwaite et al., 2000). La simultanéité de réactions d'adsorption et de désorption d'uranium montre qu'un échange se produit sur les surfaces réactives des minéraux du sol, cet équilibre se réalisant en quelques jours (Del Nero et al., 1999). La désorption accidentelle, qui fait suite à une brusque modification de certains paramètres chimiques du milieu, est généralement plus rapide, avec un effet de front marqué (Gabriel, 1998; Ho et Miller, 1985a; van der Lee et al., 1992).

La quasi-totalité des études présentées ici montrent l'efficacité et l'importance des processus de sorption et de réduction dans l'immobilisation de l'uranium dans les sols. Lors de la précipitation d'uranium, suite à des processus de réduction ou de surconcentration, on peut observer la formation de chaînes colloïdales de polymères d'hydroxydes, ou de carbonates, d'uranium. De plus, il existe une forte affinité de l'uranium pour des substances comme les acides humiques, ou les colloïdes argileux.

On est donc amené à considérer la possibilité pour l'uranium d'être transporté à l'état de colloïdes potentiellement très mobiles.

225. LE TRANSPORT COLLOÏDAL

2251. Définition générale des colloïdes

Un colloïde est une petite particule dont la taille est comprise entre 1 et 1000 à 10000 nm (Stumm et Morgan, 1981). Sa taille est suffisamment réduite pour que l'action de la pesanteur soit très réduite sur son comportement, mais suffisamment élevée pour qu'on ne puisse pas le confondre avec une molécule en solution. La faible taille des colloïdes et particules en font des composés fortement **mobiles**. La propriété essentielle des colloïdes est leur métastabilité. Les colloïdes présentent également une surface chargée, avec une grande surface spécifique, c'est à dire que le rapport entre la surface externe du colloïde et son volume apparent est très grand. Ils offrent donc potentiellement une très grande surface aux processus d'adsorption de solutés ou de macromolécules. Les principales propriétés générales physiques et chimiques des colloïdes sont résumées dans van der Lee et al. (1994).

D'un point de vue purement génétique, les colloïdes peuvent se répartir en trois groupes (McCarthy et Zachara, 1989) :

1. Les colloïdes formés par détachement à partir d'un sol immobile et des matrices minérales dans l'aquifère, par défloculation, désagrégation ou dissolution d'un ciment lors de la diminution de la force ionique du milieu.
2. Les colloïdes formés à partir de sursaturations de phases minérales en solution.
3. Les colloïdes provenant de la zone insaturée du sol, par lessivage après un épisode d'orage, de fonte des neiges ...

2252. Rétention et mobilisation des colloïdes dans un milieu géologique

Les principaux processus qui interviennent dans la fixation des colloïdes en milieu géologique sont donnés Figure 27 et sont décrits dans van der Lee et al. (1994). La rétention de colloïdes sur les grains du sol a été observée dans de nombreux travaux (Abdelouas et al., 1998b; Labonne-Wall et al., 1997; McDowell-Boyer et al., 1986; Shen, 1999b; Welch et Lico, 1998). Elle est proportionnelle à la concentration de colloïdes en solution (Corapcioglu et Choi, 1996) et augmente avec la force ionique du milieu (Kretzschmar et al., 1997b). La grande surface masquée par chaque colloïde sorbé permet la saturation progressive de la surface du grain (van der Lee et al., 1994). Dans beaucoup de cas, on observe un recouvrement des grains du sol par un film de colloïdes. Ce recouvrement est réversible, et dépend de la force ionique du milieu, du pH et de la composition du sol (Labonne-Wall et al., 1997; Shen, 1999a). Parmi les autres processus de déposition évoqués Figure 27, il est démontré que la constriction, qui équivaut à une filtration, et la gravité sont des processus négligeables pour des particules dont la taille est inférieure au micromètre (McDowell-Boyer et al., 1986). Ces phénomènes ne peuvent toutefois pas être exclus si les conditions du milieu sont favorables à la présence d'agrégats dont la taille dépasse ce seuil critique, ou dans les milieux dont les pores ont des rayons très faibles.

La remobilisation des colloïdes est provoquée soit par des diminutions de forces ionique du milieu, soit par une augmentation de la vitesse du fluide porteur (McDowell-Boyer, 1992). Des études expérimentales ont montré qu'en dehors de ces situations de perturbation, la mobilisation de colloïdes depuis le milieu poreux est négligeable ou très lente (McDowell-Boyer, 1992).

- Rôle de la taille des colloïdes

Dans une matrice donnée il existe une taille optimale pour la migration d'un type donné de colloïdes (Cumbie et McKay, 1999). L'augmentation de la taille d'un colloïde a deux effets antagonistes sur son transport : d'une part, un encombrement supérieur réduit sa mobilité mais aussi sa cinétique d'adsorption ; et d'autre part l'attraction entre les colloïdes augmente avec leur taille, ce qui augmente leur coagulation et capacité de rétention. Une simulation sur une suspension colloïdale de quartz a montré que dans ce cas l'augmentation de l'adsorption domine l'effet cinétique (van der Lee, 1997), bien que dans le cas de colloïdes de plus grande taille, la cinétique puisse jouer un rôle plus important (Sojitra et al., 1995). L'augmentation de la taille d'un colloïde peut favoriser son *exclusion stérique*, c'est à dire que les colloïdes de plus grande taille n'ont pas accès aux pores de plus petite taille. De plus, ils n'échantillonnent pas l'ensemble des vitesses du fluide porteur, en particulier les vitesses les plus faibles dans la couche limite de l'écoulement située à la surface des grains (phénomène de *chromatographie hydrodynamique*) (Small, 1974). Ces deux processus sont souvent responsables d'une migration des colloïdes à une vitesse supérieure à celle d'un traceur non réactif (Harmand, 1996; Higgs et al., 1993; van der Lee, 1997). La taille des colloïdes réduit également leur mouvement d'agitation brownien dans l'espace de pore, ce qui réduit la probabilité de collision entre les colloïdes et les grains du milieu (van der Lee, 1997). Il a été suggéré qu'un milieu poreux naturel contenant majoritairement des micropores (<2 nm) et des mésopores (2-50 nm), filtrent l'ensemble des colloïdes présents dans les eaux interstitielles en mouvement (Davis et Kent, 1990). Dans un milieu poreux dont la taille des pores est supérieure au micromètre ou à la dizaine de micromètres, les processus de filtration ne deviennent effectif que dans le cas de chaînes colloïdales très condensées ou de particules (McDowell-Boyer et al., 1986). Pour les colloïdes de taille largement inférieure à la taille des pores, (colloïdes < 0.45 µm dans des pores de 20 µm par exemple) la déposition sera donc plutôt contrôlée par des mécanismes d'adsorption, ou d'accumulation dans des zones stagnantes.

- Rôle de la force ionique du milieu

L'augmentation de la force ionique du milieu provoque la condensation d'une suspension colloïdale en agrégats de taille plus élevée, qui sont plus facilement retenus dans le milieu (Harmand, 1996; Kretzschmar et al., 1997b; Verwey et Overbeek, 1948). Lorsque la force ionique diminue, l'effet est inverse et on observe une division des colloïdes en suspension très fine. D'après van der Lee (1997), la cinétique d'adsorption des colloïdes sur les surfaces est généralement indépendante de la force ionique.

- Rôle de la vitesse du fluide porteur (effet cinétique)

Plus la vitesse d'écoulement convective augmente dans un milieu poreux, plus la probabilité de collision entre les colloïdes et les grains est faible et son transport facilité (van der Lee, 1997). La compétition entre les cinétiques d'écoulement et de sorption favorise la migration des colloïdes, ce qui se traduit par une traînée prononcée sur les courbes de percée. On observe également la remise en suspension des colloïdes et particules lorsque la vitesse du fluide augmente (Feng et al., 1998; Swarzenski et McKee, 1998).

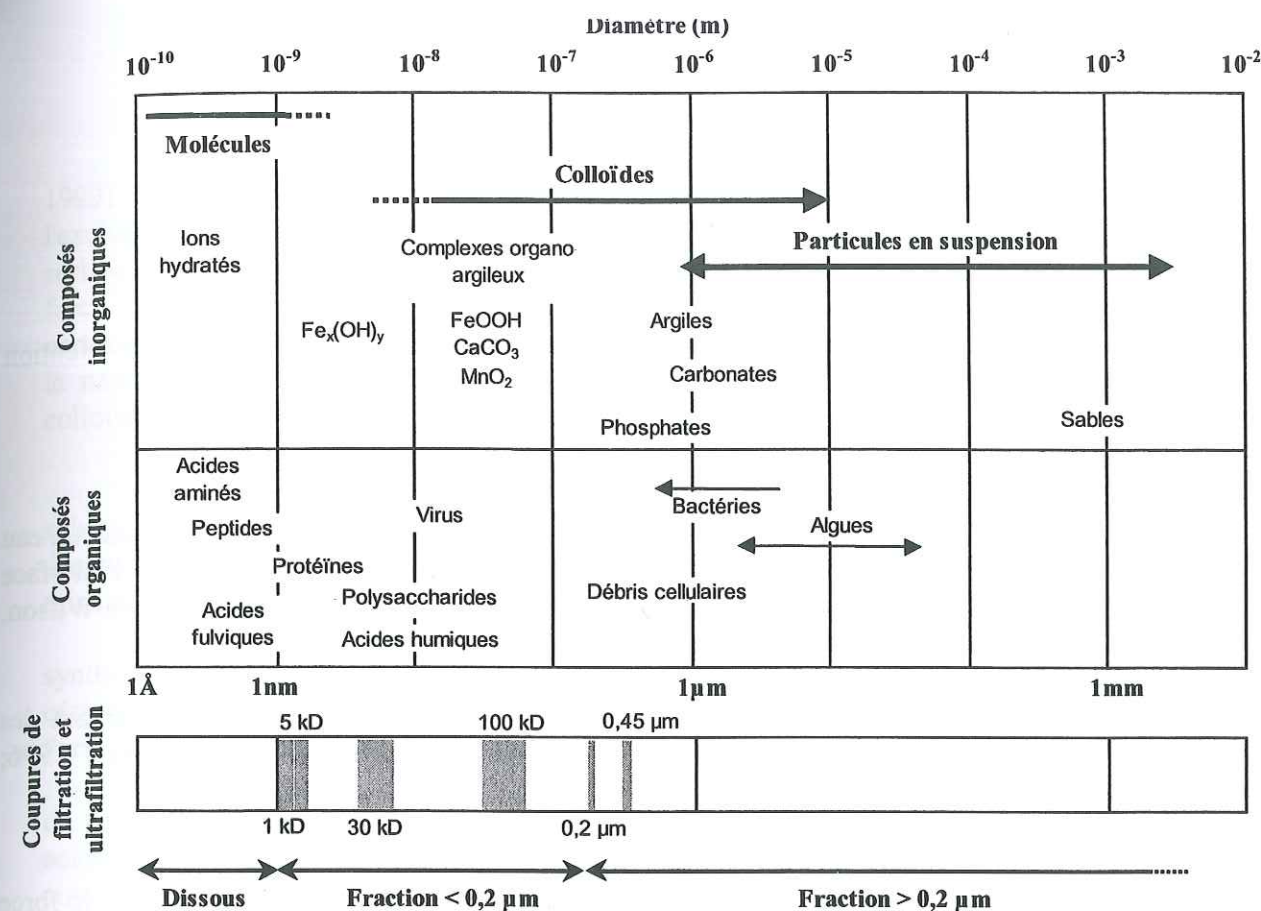


Figure 26. Répartition granulométrique des principaux composés organiques et inorganiques présents dans les systèmes aquatiques, d'après Buffle et al. (1992), Stumm et Morgan (1996). Il n'existe pas de conversion universelle entre les unités massiques de filtration (en Dalton) et l'unité métrique, mais on peut considérer que quelques milliers de Dalton sont équivalents à un diamètre d'environ 1 nm.

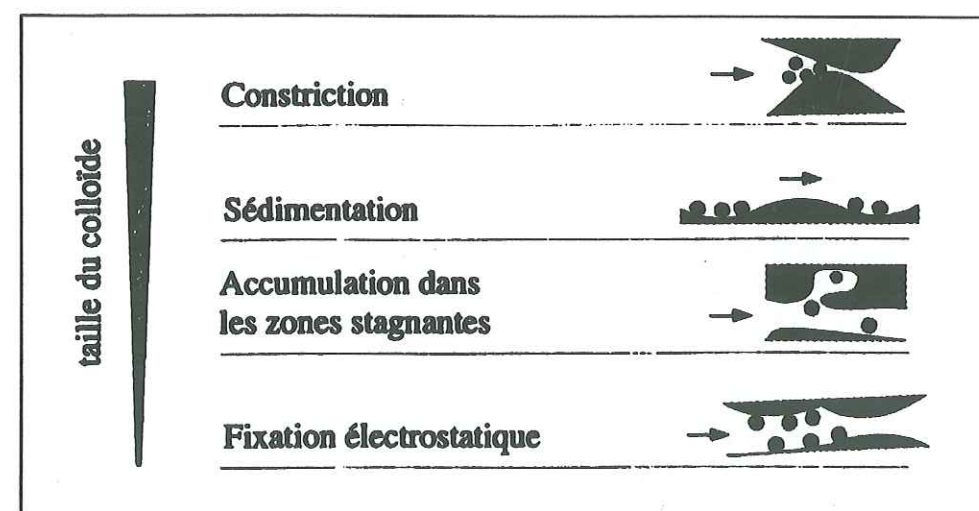


Figure 27. Les principaux mécanismes de rétention des colloïdes dans un milieu géologique quelconque, d'après van der Lee (1997).

- *Rôle de la surface volumique*

Plus la surface volumique est grande, plus la probabilité de collision et la capacité de rétention des colloïdes sont élevées (van der Lee, 1997).

- *Effet de la teneur en eau*

On observe une rétention plus importante des colloïdes dans la matrice lorsque la teneur en eau diminue (Corapcioglu et Choi, 1996). Les colloïdes se sorbent préférentiellement sur l'interface air-eau, et que cette sorption dépend du caractère hydrophobe des colloïdes (Wan et Wilson, 1994).

Les courbes de percée classiquement observées sur des suspensions de colloïdes présentent des caractères particuliers (Artinger et al., 1998; Harmand, 1996; Saiers et Hornberger, 1996; Warwick et al., 2000) :

- une *sortie anticipée* d'une fraction des colloïdes à la vitesse du traceur idéal
- un *front raide*, dont le point de percée voit sa position se déplacer en fonction de la force ionique de la suspension d'injection, du débit d'injection et de la taille des colloïdes
- une *traînée*, dont la pente dépend du débit et de la force ionique essentiellement
- un *pic de surconcentration*, lorsque le rinçage est effectué avec une solution de force ionique inférieure à la suspension d'injection

2253. *Transport couplé de colloïdes et de radionucléides en colonne*

Des études expérimentales dans des colonnes de sables quartzeux ont permis d'identifier les principaux mécanismes qui contrôlent le transport de radionucléides comme le césium ou l'euporium sur des colloïdes porteurs, comme les substances humiques ou les argiles. En l'absence de colloïdes, le radionucléide migre très lentement. Un retard de 25 a été observé pour le césium (Saiers et Hornberger, 1996). Aucune restitution n'a été observée pour l'euporium même après le renouvellement de 90 volumes poraux, l'ensemble de l'Eu restant fixé dans les premiers centimètres de la colonne (Nagao et al., 1998). La sorption des radioéléments sur le quartz diminue lorsque la force ionique ou le pH du milieu augmente, à cause d'une compétition entre les ions du sel de fond (dont H^+) et les radioéléments sur les sites de surface du quartz.

La sorption des radionucléides sur la phase colloïdale est généralement très importante (Cornell, 1993; Maguire et al., 1992). Saiers et Hornberger (1996) observent une fixation rapide irréversible de près de 25% du césium sur des colloïdes de kaolinite. Dans le cas de la présente étude, la quasi-totalité de l'uranium est lié aux substances humiques et aux argiles, avec des cinétiques assez rapide de l'ordre du jour (Braithwaite et al., 2000).

Dans un système contenant à la fois une matrice sableuse, une substance colloïdale et le radionucléide considéré, on observe une accélération significative du transport du radioélément, proportionnelle à la quantité de colloïdes mise en jeu (Dierckx et al., 1999; Lührmann et Noseck, 1998; Nagao et al., 1998; Randall et al., 1994). Une fraction variable du radionucléide est sorbé sur les colloïdes et migre à la vitesse de l'eau (Saiers et Hornberger, 1996; Saiers et Hornberger,

1999), voire plus rapidement encore dans le cas de colloïdes de grande taille subissant de l'exclusion stérique (Higgo et al., 1993; van der Lee, 1997). Le fraction de radionucléide non sorbé sur les colloïdes porteurs est moins accélérée, et migre avec un retard proportionnel à la force ionique du milieu (Saiers et Hornberger, 1999). La restitution du radionucléide est souvent partielle : de 30 à 95% de l'Eu est transporté par les acides humiques (Nagao et al., 1998). Selon la nature des substances complexantes, la fraction de radionucléide participant au transport colloïdal est très variable (Lührmann et Noseck, 1998; Randall et al., 1994).

Les travaux de Warwick et al. (2000) sur la migration de l'euporium en présence de substances humiques dans des colonnes de sable les ont conduits à concevoir un modèle décrivant les processus de sorption et d'échange entre un radioélément, un colloïde et une surface minérale.

La forme des courbes de percée de l'euporium en présence d'acides humiques synthétiques est comparable à celle obtenue par Saiers et Hornberger (1996) dans le cas du césium en présence de kaolinite. La cinétique des réactions d'échange ou de sorption est à l'origine de la longue traînée des courbes de percée (van der Lee, 1997).

Deux fractions d'euporium sont restituées en sortie de colonne : l'une migrant à la vitesse du traceur et l'autre plus fortement retardée. Deux types de complexes entre l'euporium et les acides humiques sont évoqués, chacun ayant une cinétique propre. Pour expliquer l'allure des courbes de percée quatre états de l'euporium sont proposés :

- Eu sorbé à la surface du quartz
- Eu libre en solution, candidat à la sorption
- Eu sorbé sur la surface du colloïde humique
- Eu fixé dans la structure tridimensionnelle du colloïde

Dans ce mécanisme conceptuel, toutes les réactions sont réversibles. La réaction de sorption sur un site "échangeable" à la surface du colloïde est rapide et à l'équilibre, mais les réactions de sorption à la surface du quartz et de fixation dans la structure du colloïde sont limitées par une cinétique plus lente que la cinétique d'écoulement. Le processus de désorption est plus lent que le processus de sorption, probablement à cause de la non-linéarité de l'isotherme. Les réactions invoquées lors du passage d'un état à l'autre sont illustrées Figure 27.

Dans ce mécanisme conceptuel, toutes les réactions sont réversibles. La réaction de sorption sur un site "échangeable" à la surface du colloïde est rapide et à l'équilibre, mais les réactions de sorption à la surface du quartz et de fixation dans la structure du colloïde sont limitées par une cinétique plus lente que la cinétique d'écoulement. Artinger et al. (1998) indiquent des résultats identiques pour la sorption de l'américium sur un sable en présence d'acides humiques. Ce modèle cinétique explique ainsi les longues traînées observées sur les courbes de percée et les ruptures de pente observées dans les phases de sorption et de désorption (voir Figure 29).

Les différentes phases dénombrées sur la courbe de percée de l'euporium en présence d'acide humique (Figure 29) correspondent ainsi aux processus suivants :

- (I) Passage rapide de l'euporium fixé dans la structure des colloïdes d'acide humique, ce qui représente environ 20% de l'Eu total
- (II) Percée de l'euporium retardé par les réactions d'échange entre la surface du colloïde humique et la surface du quartz

- (III) Plateau correspondant à la fin de la phase II
- (IV) Début de la désorption : sortie rapide des 20% d'euporium peu réactifs fixés dans la structure des acides humiques
- (V) Lessivage de l'euporium sorbé sur le site échangeable des acides humiques. Le processus de désorption est plus lent que le processus de sorption, probablement à cause de la caractéristique de l'isotherme.

Ces travaux mettent aussi en évidence l'importance de la sorption réversible des acides humiques à la surface des grains de quartz: la dynamique du film de recouvrement des grains influe sur la cinétique de sorption de l'euporium à la surface des grains, et présente une grande sensibilité aux variations des conditions géochimiques du milieu, en particulier au pH et à la force ionique.

2254. Le transport de l'uranium dans le milieu naturels en présence de ligands forts et de colloïdes

La nature du ligand, ainsi que sa capacité à interagir avec la matrice solide, contrôlent la migration colloïdale du radionucléide.

Dans le cas de l'uranium, la complexation par des ligands carbonatés augmente la mobilité de l'uranium (Abdelouas et al., 1998b; Gabriel, 1998).

Sur le quartz, l'adsorption de l'uranium est maximum à pH 4,5 (Kohler et al., 1996), mais l'ajout de fluor déplace le maximum de sorption à 5,5 et entraîne la formation de complexes U(VI)-F très mobiles, le fluor étant un ligand inerte sur le quartz, sous sa forme ionique propre ainsi que sous la forme de complexes U(VI)-F (Kohler et al., 1996). En présence d'acides humiques, l'adsorption de l'uranium sur des particules peut être favorisée en pH acide (Lenhart et Honeyman, 1999; Murphy et al., 1999), ou inhibée (Ho et Miller, 1985a). En l'absence de substances humiques, pour des pH acide ou neutre, le fort retard observé de l'uranium est généralement expliqué par la sorption d'espèces positivement chargées (Benes et al., 1998b; Nitzsche et Merkel, 1999). L'introduction d'acides humiques (AH) dans le système entraîne la formation de complexes U(VI)-AH dont la mobilité électrophorétique vers l'anode implique qu'ils soient chargés négativement.

Lorsque le ligand réagit sur la surface du solide, la cinétique de transport du radionucléide est contrôlée par cette nouvelle réaction de sorption. Citons les exemples de U(VI) complexé par l'acide saccharique, ou l'Éthylène Diamine Tetra-Acétique (EDTA) (Read et al., 1998), et du système Co(II)-EDTA (Zachara et al., 1995).

Lorsque les conditions du milieu sont favorables à la précipitation d'uranium, le contrôle du transport est réalisé par des processus de transport des colloïdes intrinsèques issus de la précipitation. Le transport de radiocolloïdes intrinsèques d'actinides a surtout été étudié dans les cas du plutonium (Ahn, 1996), et de l'uranium (van der Lee et al., 1992). Dans le cas de l'uranium des modèles basés sur des équilibres linéaires ont montré l'importance dans le transport de l'uranium des phénomènes de précipitation et de dissolution de colloïdes contenant de l'U(VI) ou de l'U(IV) lors du passage d'un front redox. (Lichtner, 1993).

Dans les milieux naturels aquatiques, comme les rivières ou les écoulements souterrains, on observe largement l'association de l'uranium avec des complexants minéraux ou organiques

sous forme colloïdale ou particulaire (Kaplan et al., 1994; McCarthy et Zachara, 1989; Porcelli et al., 1997; Read et al., 1998; Short et Lowson, 1988; Zeh et al., 1997).

Les particules ou colloïdes restent généralement en suspension, à cause de leur répulsion électrostatique et de leur agitation Brownienne (Stumm et Morgan, 1981; van der Lee, 1997).

Des contrastes de salinité (Swarzenski et McKee, 1998) ou de potentiel redox (Liger, 1996) en milieu estuarien ou lacustre provoquent la floculation et la sédimentation des complexants colloïdaux. Swarzenski et McKee (1998) signalent l'importance de l'hydrodynamique dans la remise en suspension des sédiments ainsi déposés, notamment lors des crues.

Parmi les principaux matériaux impliqués dans le transport particulaire (Anderson et al., 1998) ou colloïdal (Porcelli et al., 1997) de l'uranium dans les milieux aquatiques, les substances humiques tiennent une place importante. Dans les eaux souterraines du massif de Gorleben, plus de 75% de l'uranium est associé aux colloïdes d'acides humiques (Zeh et al., 1997). Cette association est réalisée dans une large gamme redox, depuis des conditions oxydantes où U(VI) domine, jusqu'à des conditions réductrices favorables à l'existence d'U(IV) (Lesourd-Moulin, 1985; Zeh et al., 1997).

Dans ce dernier cas, qui illustre bien le rôle joué par les colloïdes dans le transport de l'uranium, les colloïdes humiques naturels présents dans les eaux souterraines favorisent le transport de l'uranium en réduisant la solubilité de U(IV) par complexation sur des colloïdes porteurs mobiles. Toutefois, le lessivage de l'uranium sorbé dans une roche par circulation de ligands organiques ou inorganiques est limité, ce qui montre la forte irréversibilité de la sorption de l'uranium dans les roches (Read et al., 1998), ou les sols (Braithwaite et al., 1997; Gabriel, 1998).

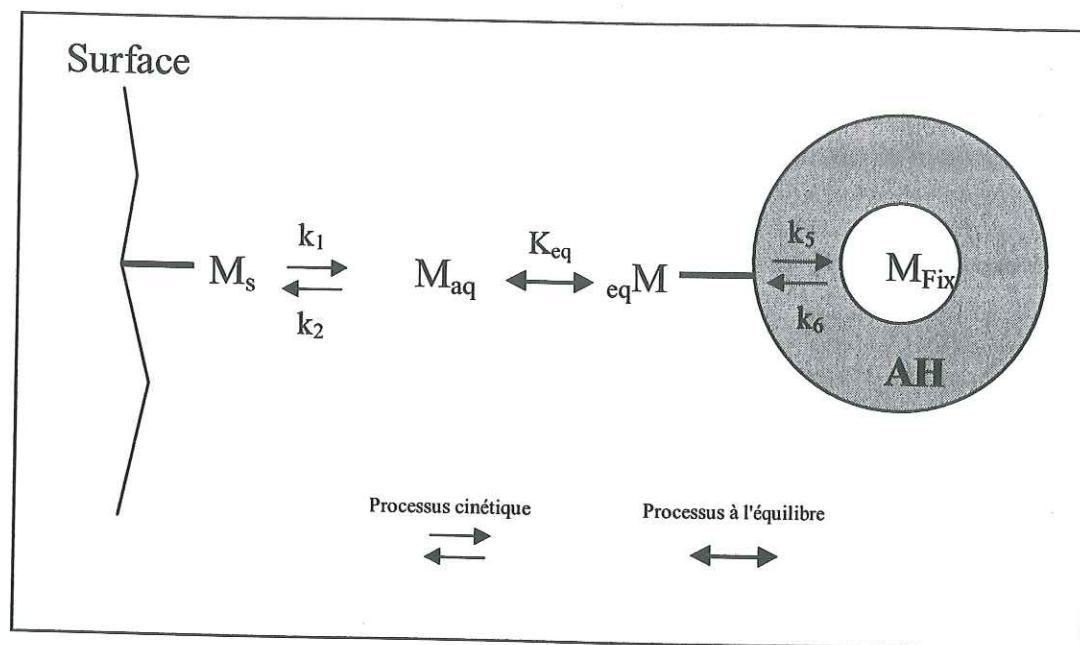


Figure 28. Représentation schématique des principales étapes du processus d'échange d'euprémium entre les colloïdes humiques et la surface de quartz, d'après le modèle conceptuel de Warwick et al. (2000).

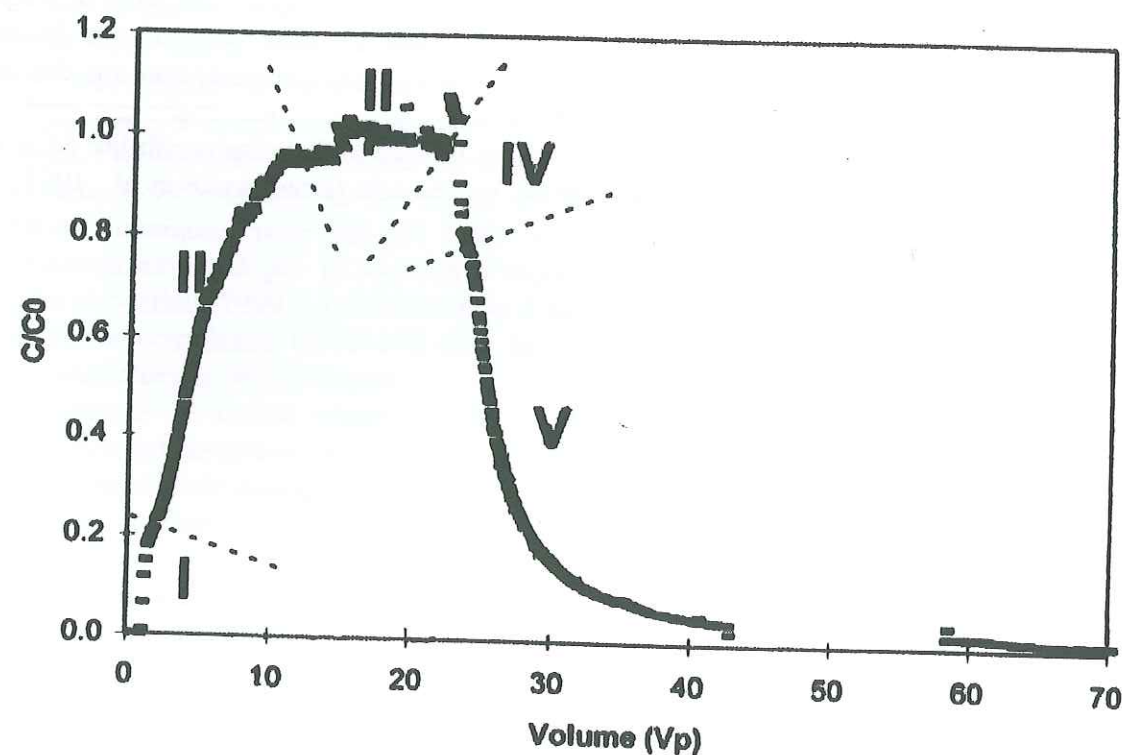


Figure 29. Courbes de percées expérimentale de l'euprémium dans une colonne de quartz, d'après (Warwick et al., 2000). Les cinq sections représentées correspondent aux quatre phases de sorption et désorption du modèle conceptuel cinétique à deux sites.

23. CONCLUSION

Les études réalisées sur des sites contaminés, aussi bien que celles réalisées en laboratoire, ont montré la forte rétention de l'uranium dans les matériaux géologiques. La migration de l'uranium est généralement considérée comme très limitée, et contrôlée par des processus de sorption.

Le transport colloïdal de l'uranium est évoqué dans de nombreuses études de laboratoire, ou dans des systèmes naturels de type fluvial ou aquifère. Dans ces systèmes, si le transfert des colloïdes porteurs est bien étudié, beaucoup de questions restent en revanche posées sur leur origine, et leur genèse.

Dans les sols, on connaît les mécanismes qui sont à l'origine de la genèse de colloïdes organiques ou argileux, à la suite de l'altération des matériaux géologiques du substratum par l'action couplée de la couverture végétale et des eaux météoriques. Toutefois, aucune recherche n'a encore intégré le transport d'un radionucléide dans ces cycles pédologiques complexes, et à l'échelle du terrain, dans la zone non saturée du sol.

Le présent travail s'inscrit de façon linéaire à la suite des travaux présentés dans cette bibliographie :

- premièrement, en considérant les mécanismes qui permettent de générer des colloïdes dans un podzol, sous l'influence des aléas hydrogéochimiques liés à la pluie,
- deuxièmement, en identifiant les modalités d'un transport colloïdal de l'uranium dans le podzol, et en essayant d'en estimer l'importance.

PARTIE 3.

**LES MOUVEMENTS DE COLLOÏDES DANS UN
PODZOL SOUS L'INFLUENCE DU TRANSFERT DE
L'EAU**

PARTIE 3. LES MOUVEMENTS DE COLLOÏDES DANS UN PODZOL SOUS L'INFLUENCE DU TRANSFERT DE L'EAU

31. INTRODUCTION ET PROBLÉMATIQUE

Les substances organiques sont connues pour leur forte capacité de complexation des métaux et cette propriété induit, au sein des podzols, un transfert des métaux par complexolyse depuis les horizons de lessivage vers les horizons d'accumulation. De plus, la sorption de la matière organique dissoute sur les phases solides du sol participe à la cimentation de certains horizons, et donc à la structuration du sol.

Le mouvement des matières organiques est donc un processus clefs dans la pédogenèse.

L'humification qui intervient au cours de la dégradation de la litière végétale est la principale source de substances humiques dans le sol. Après l'humification, les substances humiques les plus solubles (acides humiques et fulviques) sont dissoutes et présentes dans les eaux interstitielles du sol sous forme de chaînes polymères très réactives. Les études de sorption à l'équilibre ont montré l'importance de la rétention des substances humiques dans le sol (Kaiser et Guggenberger, 2000; Shen, 1999b) et leur implication dans la formation d'agrégats argileux (Kretzschmar et al., 1997b). De plus, la formation de colloïdes humiques à partir de la condensation de polymères d'acides humiques ou fulviques favorise leur rétention dans le sol par des processus de filtration (van der Lee et al., 1994).

L'écoulement de l'eau dans la zone non saturée du sol permet donc un transport réactif des substances humiques.

Dans la zone non saturée du sol, les écoulements sont verticaux et contrôlés par la compétition des flux d'infiltration, d'évaporation et de remontée capillaire. L'ensemble de ces processus se caractérise par une instabilité très forte des régimes d'écoulement, sous l'influence de processus transitoires comme la pluie ou les remontées de nappe.

On cherche à déterminer l'influence de l'hydrologie de ces régimes transitoires sur la géochimie et la mobilité des substances humiques dans un sol.

L'étude des processus qui contrôlent la rétention et la mobilisation des substances humiques dans un sol a été réalisée en colonne, en régime permanent d'écoulement saturé d'eau.

L'influence des écoulements transitoires dans la zone insaturée sur la géochimie du est étudiée à l'échelle du terrain, dans le cas d'un podzol hydromorphe. Ce type de sol différencié favorable à l'existence de gradients d'acidité, de potentiel redox et de force ionique du milieu aqueux depuis la surface vers la surface libre de la nappe phréatique.

Ce contexte pédologique est donc parfaitement adapté à l'étude de l'influence des mouvements de l'eau dans la zone insaturée sur le mélange de pôles géochimiques contrastés. Les perturbations produites par ce mélange sont ensuite considérées en terme de rétention ou de mobilisation des substances humiques au sein du podzol.

32. MATÉRIELS ET MÉTHODES

321. LE SOL D'ÉTUDE

Le sol se compose d'une succession de niveaux décimétriques de sable très faiblement argileux, meuble en surface et plus induré en profondeur (voir Figure 9). Cette lithologie correspond à l'organisation type d'un podzol humo-ferrugineux peu évolué, à hydromorphie prononcée. On distingue quatre horizons majeurs, qui correspondent aux horizons de lessivage (horizon A1-A2), d'accumulation humique (horizon Bh) ou ferrifère (horizon Bs) et au substratum (horizon C) du podzol. La description détaillée de la composition minéralogique et chimique de chaque horizon du podzol est donnée dans la Partie 1, chap. 13 (p.28). Les principales propriétés des horizons du sol sont résumées dans le Tableau 14, ainsi que celles des eaux interstitielles dans chaque horizon (Tableau 15).

Tableau 14. Propriétés physiques, chimiques et minéralogiques des horizons du podzol.

Horizon	Distribution granulométrique (%)			Composition Chimique (%)			Carbone Organique Total (%)	Minéralogie (*)	Perméabilité à saturation (m/s) (**)
	Sable	Limon	Argile	Si	Fe	Al			
A1-A2	97	2	1	96.0	0.4	1.0	0.6	Q>F> M~ I>K~S	2.10 ⁻⁴ (M); 0,5.10 ⁻⁴ (T)
Bh	94	4	1	94.0	0.2	1.9	0.3	Q>F> M~ I>K~S	6.10 ⁻⁷ (T)
Bs - Fe (°)	Horizon Induré			65.2	25.1	2.8	0.2	Q>FeAl>S	6.10 ⁻⁷ (T)
C	97	2	1	96.0	0.2	1.8	0.1	Q>F> M~ I>K~S	1.10 ⁻⁴ à 5.10 ⁻⁴ (M)

(°) Concrétion ferrugineuse au sein de l'horizon Bs

(*) Q = quartz, F = feldspaths, M = Micas, I = Illite, K = Kaolinite, S = Smectites, Montmorillonites, FeAl = Oxydes ferro-alumineux indifférenciés

(**) M mesurée au laboratoire, T valeur estimée par ajustement numérique sur des données de terrain

Tableau 15. Composition et propriétés des eaux interstitielles des horizons du podzol des Landes, ainsi que de l'eau de nappe utilisée pour les essais en colonne

Horizon	Composition (mg/l) (*)					Propriétés (*)			Carbone Organique Total (%)
	NO ₃ ⁻	NH ₃ (aq)	HCO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	O ₂ dissous	pH	Eh (mV)	Conductivité Spécifique (mS/cm)	
A1-A2	80.7	3.5	< 3.0	< 0.1	9.6	3.5	+ 390	0.12	-
Bh	10.0	0.4	< 3.0	< 0.1	-	4.5	-	-	-
C	9.3	0.2	< 3.0	< 0.1	0.05 (T) 6.4 (L)	5.9	-4.5 (T) +390 (L)	0.11	-
Eau de nappe (forage F19)	0.9	-	15.0	-	0.05 (T) 6.4 (L)	6.5	-4.5 (T) +390 (L)	0.068	2.6

(*) L valeur mesurée au laboratoire, T valeur mesurée sur le terrain

Les horizons du podzol ne contenant que très peu d'argiles gonflantes (< 1%), ils ne sont pas sujets aux modifications structurales liées aux alternances cycliques de dessiccation et d'imbibition.

322. ESSAIS DE TRANSPORT EN COLONNES

Les colonnes d'essai (*Chromaflex*) sont en verre, avec bouchons en téflon et tuyauterie en PEEC (diamètre des tubes : 1.0 à 1.6 mm). Les caractéristiques des colonnes sont données dans le Tableau 16.

Tableau 16. Caractéristiques des colonnes d'essai

Longueur (cm)	16
Section (cm ²)	4.9
Volume de la chambre échantillon (ml)	78.5

Le sable utilisé pour les essais de transport en colonne provient de l'horizon A1-A2 du podzol. L'échantillon de sable dans la colonne est renouvelé après chaque essai. Le remplissage de la colonne est réalisé par sédimentation. L'éluant utilisé en **fond géochimique** des essais de traçage est une eau provenant de la nappe superficielle du site d'étude (**forage F19**). Ses propriétés et sa composition sont donnés dans le Tableau 15. La colonne est mise en pré-circulation pendant une journée environ avec de l'eau de nappe provenant du site. Le débit utilisé dans les essais de migration varie entre **2 et 0.3 ml/min**, soit des vitesses de Darcy **24 à 3.6 cm/h** dans la colonne.

Les essais de migration en colonne sont réalisés au cours d'écoulements saturés en régime permanent sur le sable de l'horizon A1-A2, sous deux formes différentes :

- le **sable total**, c'est à dire la fraction totale du sable de l'horizon A1-A2
- un **sable lessivé**, issu du sable total après lessivage de la fraction fine par mise en suspension, puis nettoyage des grains par attaque acide et oxydative.

La fluorescéine et l'eau tritiée ont été utilisées comme traceur de l'écoulement. Les solutions d'injection sont dopées à 20 mg/l en fluorescéine, et à 1 ou 10 kBq/ml en eau tritiée. Les paramètres de dosage en ligne de la fluorescéine par fluorescence U.V. et de l'eau tritiée par scintillation β dans l'effluent en sortie de colonne sont donnés dans l'Annexe 2.

Les substances humiques utilisées dans les essais en colonne sont de deux natures différentes :

- des acides humiques synthétiques du commerce (*Fluka*)
- des colloïdes naturels contenant des substances humiques indifférenciées, récoltés par mise en contact de l'eau de la nappe superficielle avec du sable de l'horizon A1-A2, et suivie de plusieurs cycles de concentration par centrifugation et filtration à 0,45 μ m.

La quantification des acides humiques dans l'effluent est réalisée par fluorescence UV. Les détails de cette caractérisation sont donnés dans le paragraphe suivant.

L'injection de solutions d'eau de nappe dopée en tritium ou en substances humiques est réalisée en impulsion (diracs de $200 \pm 20 \mu$ l), en créneaux entre 0.5 et 3 fois le volume d'eau présent dans la colonne (V_0) (entre 15 et 90 ml) ou en échelons. Selon la nature de l'essai réalisé, plusieurs traceurs sont combinés dans la solution d'injection, et on utilise également plusieurs ordres de grandeur de force ionique. Les propriétés des différentes solutions d'injection sont reportées dans l'Annexe 4.

Les essais peuvent comporter, selon les cas, une phase d'injection de la solution de fond dopée en traceur, suivie d'une phase de rinçage utilisant la solution de fond en l'absence de traceurs, puis une phase de lessivage réalisée par injection d'eau distillée (*Millipore Elix 3*, résistivité > 15 M Ω /cm).

323. DÉTECTION SEMI-QUANTITATIVE DES ACIDES HUMIQUES PAR FLUORESCENCE U.V.

Les acides humiques et fulviques sont fluorescents en lumière UV et visible, cette technique est utilisée, parmi d'autres techniques, des fins quantitatives dans les eaux naturelles (Gjessing et al., 1998). Du fait de la variété des groupes fluorophores et de leur configuration moléculaires les spectres de fluorescence des acides fulviques et humiques sont généralement étalés. Les longueurs d'onde d'émission, aux alentours de 400nm, sont assez semblables pour des acides humiques de provenance différente (Gjessing et al., 1998; Miano et Senesi, 1992; Senesi et al., 1991). L'allure des spectres est fonction du pH, et la présence de cations sorbés sur les acides humiques peut mener à la formation de complexes peu ou pas fluorescents. L'intensité de fluorescence des substances humiques est également fonction de leur poids moléculaire (Artinger et al., 2000; Lesourd-Moulin, 1985; Senesi et al., 1991).

La caractérisation de substances humiques a été réalisée par Artinger et al. (2000) à partir de l'intensité de la raie d'émission de fluorescence à 425nm des acides humiques, à partir d'une excitation à 340nm. Cette technique a été appliquée dans le présent travail. Les spectres d'émission en fluorescence UV des substances humiques naturelles des eaux de nappe du site, et de l'acide humique synthétique *Fluka*, ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre *Jasco 821 FP* (voir Annexe 2) pour une excitation à 330 nm et sont présentés dans la Figure 30.

Les spectres de fluorescence montrent un pic d'émission à 430 nm commun aux deux échantillons, ainsi que des pics secondaires à 466 et 477nm pour les substances humiques naturelles et l'acide humique synthétique respectivement. Ces spectres sont assez proches de ceux obtenus par Artinger et al. (2000) et Senesi et al. (1991) sur des acides humiques et fulviques naturels. Il est impossible de conclure à l'aide de ce seul spectre sur la nature exacte des substances humiques naturelles présentes dans les eaux du site d'étude.

L'utilisation de solutions progressivement concentrées en acides humiques permet d'étalonner la réponse relative en fluorescence de dispositif (voir Figure 31). Cette technique nous permet de réaliser un dosage relatif et semi-quantitatif des substances humiques, par rapport à la fluorescence d'une solution de référence. Selon le cas, la référence est prise sur la fluorescence de l'éluant avant passage dans la colonne, ou sur celle l'effluent à la fin de la pré-équilibration de la colonne.

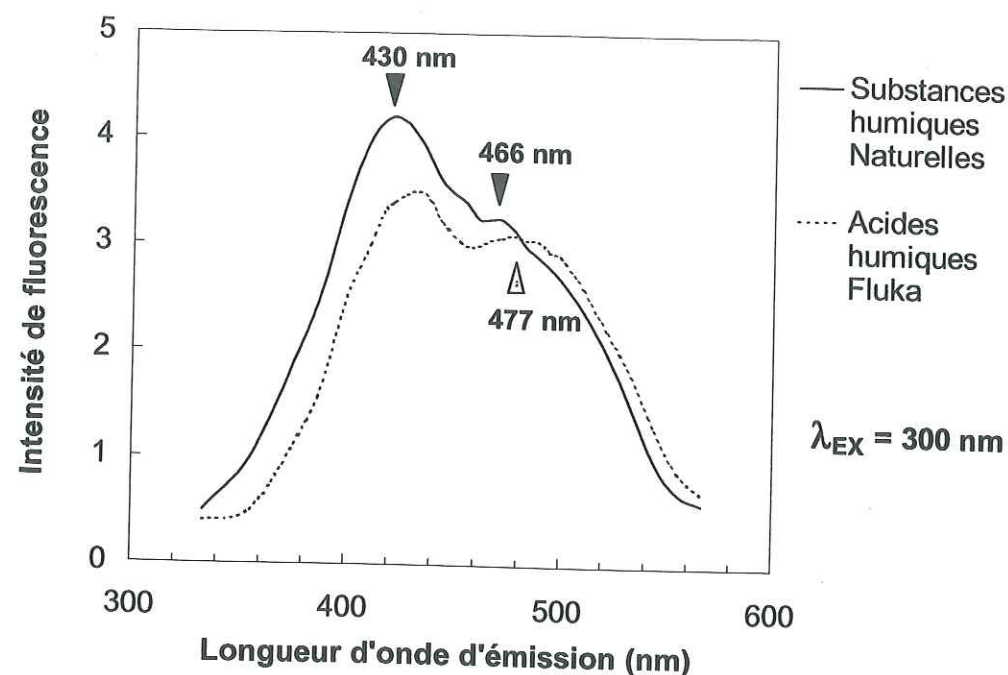


Figure 30. Spectres de fluorescence des substances humiques naturelles des eaux souterraines des Landes et de l'acide humique synthétique *Fluka* pour une excitation à 300nm.

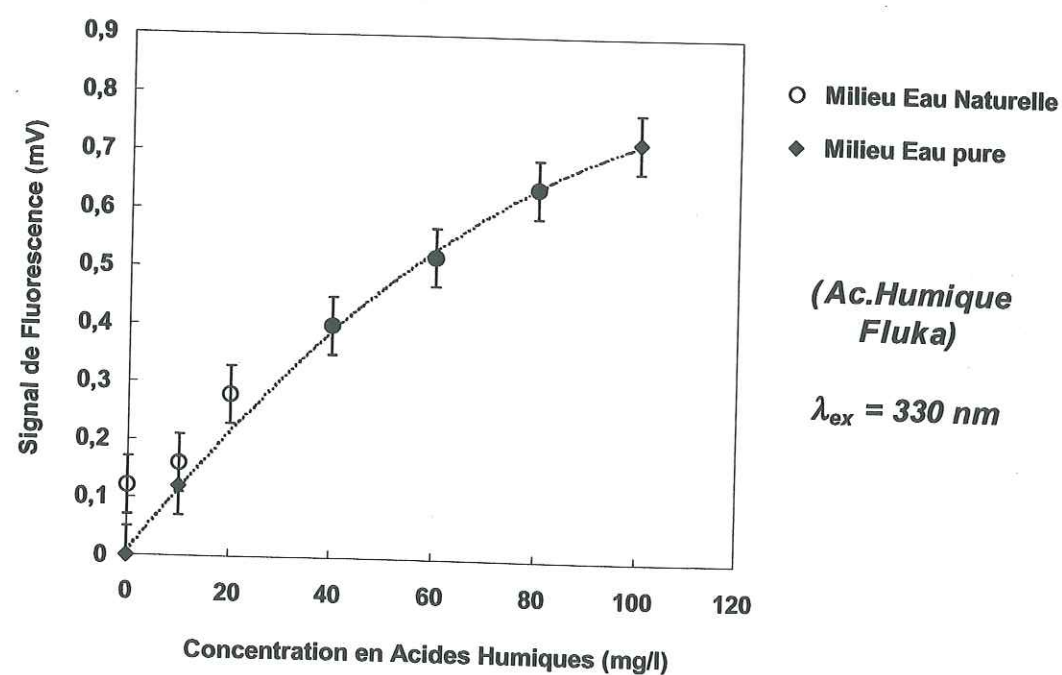


Figure 31. Etalonnage du signal de fluorescence UV des acides humiques par rapport aux acides humiques synthétiques *Fluka*, pour une excitation à 330nm. Noter la présence d'acides humiques naturels fluorescents dans l'eau de la nappe superficielle du site.

324. MESURE DES PARAMÈTRES CHIMIQUES

3241. pH

Les mesures de pH sont réalisées :
au laboratoire, par un pH-mètre Schott-Geräte CG822 ou une sonde multiparamètre YSI 600XLM (Anonymous, 1998) sur le terrain, par un pH-mètre Schott-Geräte CG818 ou une sonde multiparamètre YSI 600XLM.
L'étalonnage est réalisé en deux points à l'aide de tampons standards pH=4.0 et pH=7.0 (à 25°C) Schott-Geräte. La mesure est précise à $\pm 0,1$ unité de pH.

3242. Potentiel redox

La mesure du potentiel d'oxydoréduction E (mV) est réalisée à partir d'une électrode de référence Ag/AgCl ($E^\circ = +0.222$ mV à 25°C) (CRC, 1968) de la sonde multiparamètre YSI (Anonymous, 1998). La mesure affichée est non corrigée de la température. Une correction de la mesure tenant compte des variations de température et de pH nous permet de déterminer la valeur du potentiel redox par rapport à l'électrode normale à hydrogène de la solution Eh, grâce à la relation (Bohn, 1970):

$$Eh_{(mV)} = E_{\text{mesuré}(mV)} + 230 - 0.76 (T^\circ C - 25) + 60 (pH - 7) \quad \text{Équation 15}$$

L'ensemble des potentiels présentés dans ce travail est exprimé par rapport à l'électrode normale à hydrogène, et sont à ce titre notés Eh.

3243. Conductivité spécifique

Les mesures de conductivité spécifique (mS/cm) sont réalisées par la sonde YSI600XLM, sans correction de température. Sur le terrain, une mesure couplée de conductivité et de température nous permet d'effectuer une correction intégrée par la sonde, grâce à la relation suivante (Anonymous, 1998) :

$$Cond.\text{spécifique}(25^\circ C) = \frac{Cond.}{1 + 0.0191(T^\circ C - 25)} \quad \text{Équation 16}$$

3244. Oxygène dissous

La teneur en oxygène dissous est mesurée grâce à la sonde YSI600XLM, en mesurant la réduction d'oxygène migrant à travers une membrane en téflon. La mesure est effectuée de manière relative, après étalonnage dans de l'air saturé de vapeur d'eau (Ox. Diss. = 100%) (Anonymous, 1998).

325. MESURES HYDRIQUES DE LABORATOIRE ET DE TERRAIN

3251. Mesures piézométriques

Les mesures piézométriques en forages et les piézomètres crépinés sont réalisés soit par une sonde de conductivité sonore manuelle, soit par un capteur de pression (*Paratronic MPX*, gamme 0-500mbar, précision $\pm 2.5\text{mm}$) piloté par un enregistreur automatique (*Madosolo*, *Iris Instruments*).

3252. Mesure de la pression interstitielle du milieu poreux

Les mesures de la pression interstitielle du milieu poreux (pression capillaire) sont réalisées en utilisant des tensiomètres UMS-T4 et -T5 dont les caractéristiques sont données dans l'Annexe 14 (UMS, 1995 et 1994). La valeur de la pression totale P mesurée par le capteur de pression est la somme de plusieurs termes :

$$P = p_c + \rho g z + S + \Delta \quad (\text{mbar}) \quad \text{Équation 17}$$

Où p_c est la valeur de la pression capillaire ($p_c < 0$)
 $\rho g z$ est la valeur de la pression hydrostatique à la profondeur z sous la surface libre
 S est un décalage introduit par le serrage de la canne lors de l'insertion du capteur dans le passage étanche de la colonne
 Δ est le décalage nominal du capteur par rapport au zéro

Toutes ces valeurs de pression sont exprimées en *mbar*. L'utilisation des tensiomètres nécessite un étalonnage très précis du fait de la présence d'un certain nombre de causes possibles de décalage de la mesure (zéro, de la linéarité du capteur, serrage de la canne dans les passages étanches, présence de bulles d'air ...). La détermination de ces décalages pour chaque sonde en condition d'essai permet un accès direct à la valeur de p_c .
 La pression capillaire h (cm) ($h > 0$) des courbes caractéristiques de rétention d'eau, est déterminée directement en inversant le signe de p_c .

3253. Mesure de la teneur en eau du sol

La mesure de la teneur en eau du sol est réalisée par reflectométrie en domaine temporel (TDR). Le principe de la mesure, qui repose sur la mesure des propriétés diélectriques du sol, est donné dans Dasberg et Dalton (1985), Davis et Chudobiak (1975), Roth et al. (1990), Topp et al. (1980), Young et al. (1997), Yu et al. (1999), Yu et al. (1997). La méthode TDR est sensible à la qualité du contact entre le sol et les électrodes (Rothe et al., 1997), à la densité et la texture du sol (Ponizovsky et al., 1999; Salimgareeva et al., 1998; Zegelin et al., 1992), à sa teneur en argiles (Ponizovsky et al., 1999) et aux variations de température du milieu (Persson et Berndtsson, 1998; Wraith et Or, 1999). Le cumul de ces effets lors de la mesure sur le terrain ou au laboratoire peut entraîner, selon le matériau, soit une sous-estimation (Salimgareeva et al., 1998; Weitz et al., 1997), soit une surestimation (Matula, 1997; Wegehenkel, 1998) de la teneur en eau.

Le système T.D.R. utilisé dans cette étude est le TRIME-FM avec des sondes IT et P2D (Fundiger et al., 1992-1995). Le modèle de calibration du système est imposé et repose sur le polynôme de Topp et al. (1980). Pour réduire l'erreur de mesure liée aux effets texturaux, un étalonnage précis de chaque sonde doit être réalisé (Fundiger et al., 1992-1995; Wegehenkel, 1998). L'étalonnage du système TRIME réalisé sur trois matériaux différents, et la correction des mesures par une fonction polynomiale ont pour effet de réduire significativement l'erreur sur la mesure (Crançon et al., 2000) (voir Annexe 15). L'erreur moyenne absolue E sur n mesures est calculée en utilisant la relation suivante (Wegehenkel, 1998) :

$$E = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\theta_{TDR} - \theta_{gravi})^2}{n-1}} \quad \text{Équation 18}$$

Le Tableau 17 regroupe les valeurs des erreurs avant (E) et après (E') correction d'étalonnage pour les différents échantillons et types de sondes utilisés.

Tableau 17. Synthèse des erreurs moyennes absolues sur les mesures TDR brutes et corrigées en fonction du type de sonde et de matériau étudiés.

Echantillon	Type sonde	Erreur brute moyenne E (%vol.)	Erreur moyenne après étalonnage E' (%vol.)
Sable des Landes	P2	2.8	2.0
Sable des Landes	IT	3.0	1.2
Sable de Congleton	IT	6.4	1.3
Poudre de borosilicate	P2	3.2	2.9

- Effet de la température sur la mesure T.D.R.

L'influence de la température sur la mesure T.D.R. a été examinée dans la gamme 6-50°C, pour une poudre de borosilicate homogène et saturée d'eau. L'évolution de la teneur en eau apparente dans l'échantillon est enregistrée durant le refroidissement. Les résultats sont présentés Figure 32.

Les deux courbes présentées, qui représentent l'enveloppe des résultats obtenus, montrent une augmentation apparente de la teneur en eau de l'échantillon lorsque la température diminue. La pente moyenne est un gain apparent d'humidité d'environ 1 %vol., pour une diminution de température de 10°C. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Persson et Berndtsson (1998), Roth et al. (1990), Wraith et Or (1999).

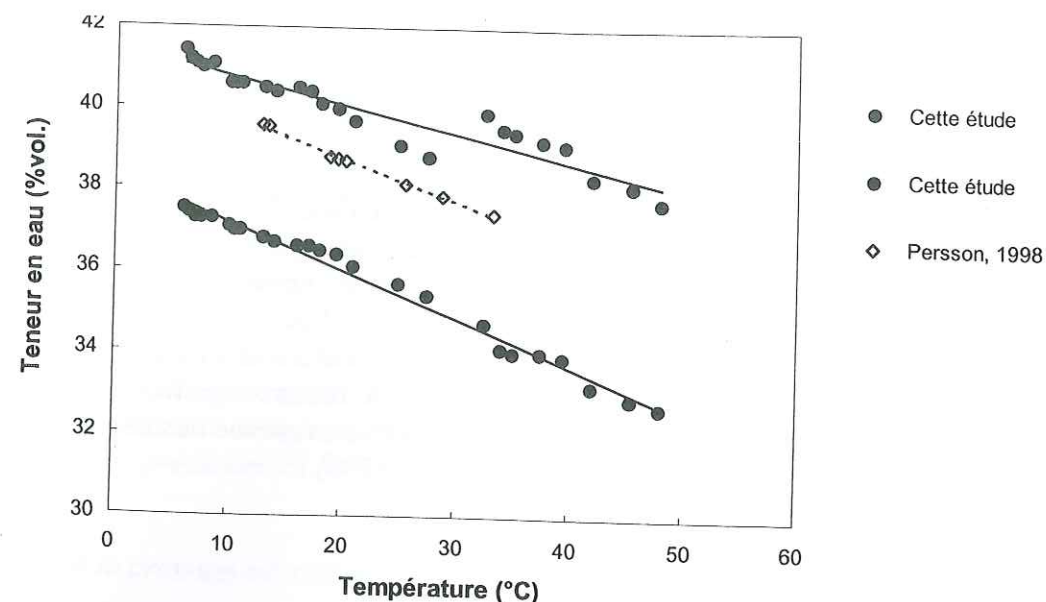


Figure 32. Evolution de la teneur en eau mesurée par T.D.R. en fonction de la température d'un échantillon saturé de poudre de borosilicate (densité $1,65\text{g.cm}^{-3}$), en comparaison avec les résultats obtenus par Persson et Berndtsson (1998) sur un sable (densité $1,59\text{g.cm}^{-3}$).

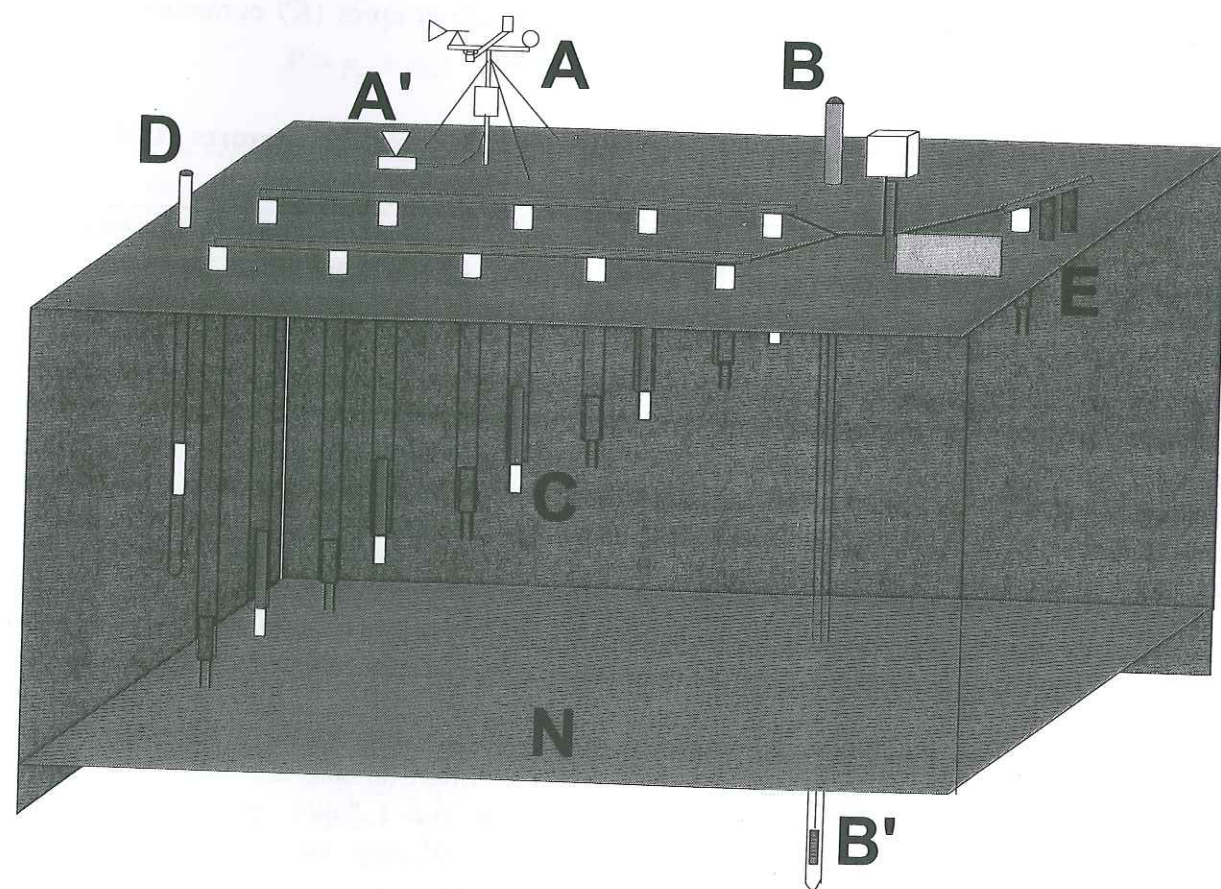


Figure 33. Représentation schématique de la station de suivi hydrologique de la zone insaturée du sol. (A) Mat météorologique (A') pluviomètre, (B) Piézomètre avec capteur de pression (B'), (C) et (E) ensemble de sondes TDR et de tensiomètres, (D) forage pour détermination des profils d'humidité instantanés, (N) surface de la nappe phréatique.

3254. Station d'observation des écoulements dans la zone insaturée sur le terrain

Sur le site d'étude, l'installation d'une station hydrologique a permis le suivi de l'infiltration dans la zone insaturée des lames d'eau consécutives aux pluies. Cette station est constituée d'un mât météorologique (*Delta T devices, Cambridge*), d'un piézomètre équipé d'un capteur de pression (*Paratronic MPX, gamme 0-500mbar, précision $\pm 2.5\text{mm}$*) pilotée par un enregistreur automatique (*Madosolo, Iris Instruments*), et de 5 couples tensiomètres / sondes TDR implantées à différentes profondeurs dans la zone insaturée. Une représentation schématique de la station est donnée Figure 33. L'échantillonnage des mesures a été réalisé toutes les 6 heures pendant 5 mois, de septembre 1999 à janvier 2000.

3255. Caractérisations hydriques au laboratoire

Le remplissage des colonnes est effectué par sédimentation, en utilisant de l'eau dégazée au préalable. Le dispositif général utilisé pour les essais hydriques est illustré Figure 34. On fait varier les conditions hydriques dans la colonne par drainage d'une colonne initialement saturée, ou par infiltration d'eau par le bas dans une colonne à saturation résiduelle. La perméabilité à saturation est déterminée en utilisant un dispositif de perméamètre à charge constante, basé sur le principe de l'expérience de Darcy (voir de Marsily (1986) p.76 ou Musy et Soutter, (1991) p.268).

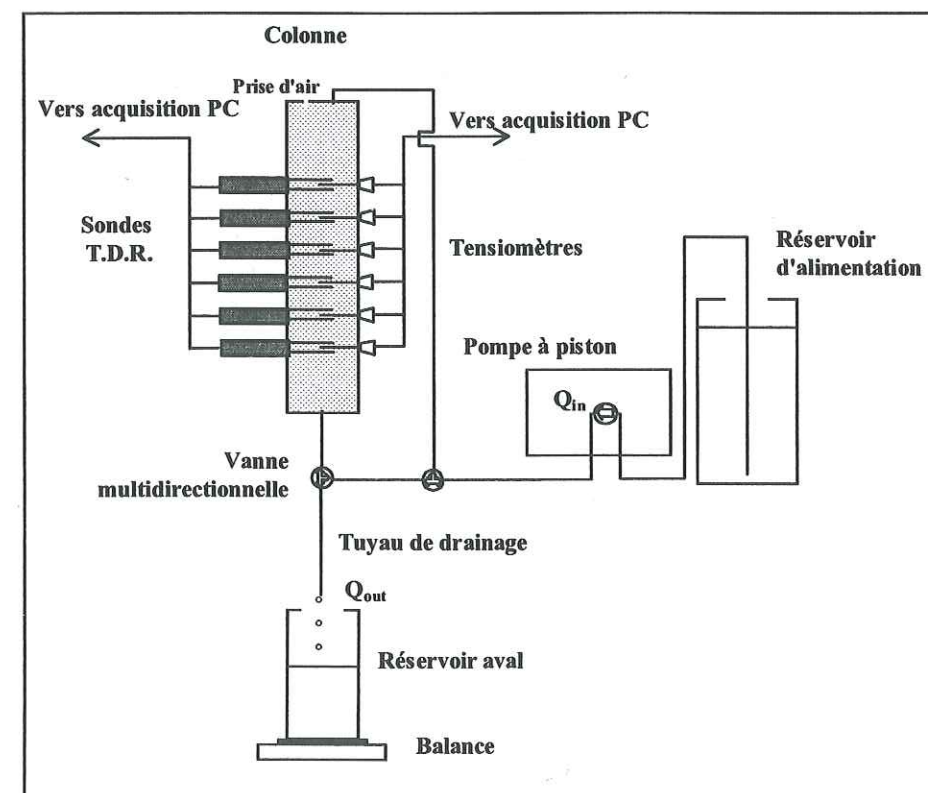


Figure 34. Schéma du dispositif général pour les essais hydriques en infiltration et drainage. Le débit d'alimentation Q_{in} est choisi sur la pompe à piston, et le débit de sortie Q_{out} est mesuré par pesée.

33. RÉSULTATS

331. LE TRANSFERT DE L'EAU

3311. Caractérisation hydrodynamique des colonnes en écoulement saturé

La Figure 35 représente les courbes de percée expérimentales et simulées de l'eau tritiée (HTO) à travers les colonnes de sable, en réponse à des injections impulsion et créneau. Les courbes de percée simulées sont réalisées grâce au code d'écoulement-transport aux éléments finis METIS (Goblet, 1989), sur la base des paramètres hydrodynamiques déterminés expérimentalement en colonne (voir Tableau 18). Les paramètres hydrodynamiques ajustés lors du calcul des courbes de percée numériques sont donnés dans le Tableau 19.

Les courbes de percée ne montrent pas d'anomalies liées à la présence d'écoulements préférentiels dans le milieu (sortie anticipée, pics multiples...). Les valeurs du volume d'eau participant à l'écoulement (30ml), calculé d'après le moment d'ordre 1 de la courbe de percée, permettent de calculer expérimentalement la porosité du sable dans la colonne. Cette valeur mesurée (0.395 ± 0.01) est très proche de la valeur théorique calculée d'après la masse volumique apparente du sable sec (0.396 , voir Tableau 3).

Une comparaison des propriétés physiques et hydrodynamiques du sable des Landes déterminées au laboratoire et par ajustement des paramètres METIS est donnée dans le Tableau 19.

Tableau 18. Paramètres hydrodynamiques expérimentaux du sable total et du sable lessivé, déterminés dans les colonnes d'essai, en fonction du type d'injection réalisée.

Paramètre	Sable total		Sable lessivé	
	impulsion	créneau 1 Vo	impulsion	créneau 1 Vo
Débit de l'écoulement (ml/min)	2.0 ± 0.1	2.0 ± 0.1	2.0 ± 0.1	2.0 ± 0.1
Temps de transfert moyen (min)	15.0 ± 0.5	15.0 ± 0.3	14.8 ± 0.7	14.4 ± 0.2
Volume d'eau dans la colonne (ml)	30.0 ± 1.0	30 ± 0.6	29.5 ± 1.5	28.8 ± 0.4
Porosité apparente	0.395 ± 0.012	0.395 ± 0.007	0.385 ± 0.02	0.38 ± 0.005

Tableau 19. Paramètres hydrodynamiques ajustés grâce au code METIS lors de la modélisation des courbes de percée de la Figure 35.

Paramètre	Sable total		Sable lessivé	
	impulsion	créneau 1 Vo	impulsion	créneau 1 Vo
Débit de l'écoulement (ml/min)	1.8	1.77	1.83	1.83
Porosité	0.375	0.40	0.37	0.37
Perméabilité à saturation (m/s)	5.10^{-5}	5.10^{-5}	1.10^{-4}	1.10^{-4}
Dispersivité (m)	0.003	0.005	0.0003	0.0005

Le taux de recouvrement (TR) a été mesuré au cours d'un essai de traçage utilisant une injection impulsion. Le TR moyen mesuré est de 90%, ce qui s'explique par l'incertitude relativement élevée (10%) sur le volume de traceur injecté par la micro-boucle d'injection, incertitude que l'on retrouve dans la valeur de l'aire des courbes de restitution, c'est à dire dans la reproductibilité de l'essai de traçage.

Les différences observées entre les valeurs de porosité et le débit proviennent de l'incertitude sur le calage des paramètres du modèle d'écoulement calculé par le code METIS. Le temps de transfert du traceur est légèrement plus grand dans le sable humifère que dans le sable lessivé, ce qui signifie que la porosité de sable total est un peu plus importante que celle du sable lessivé. La dispersivité du milieu sableux lessivé est assez faible, et on observe que les particules fines présentes dans l'échantillon de sable humifère total augmentent la dispersivité du milieu.

a. Effet de la teneur en eau

La Figure 37 présente deux courbes de percée d'eau tritiée dans un même échantillon de sable lessivé. L'une des deux courbes a été obtenue alors que la saturation du milieu poreux en eau n'était pas complète (présence importante de bulles d'air visibles à l'œil nu dans la colonne).

On observe qu'une désaturation du milieu provoque une sortie anticipée du traceur (Figure 37-A). Ceci montre clairement que le volume d'eau mis en jeu dans l'écoulement est plus faible dans le cas d'un écoulement partiellement saturé que dans le cas d'un écoulement saturé. A volume de sable constant dans la chambre de la colonne, on a donc diminué la porosité efficace de l'échantillon et augmenté la fraction d'eau immobile.

L'adimensionalisation des courbes de percée (Figure 37-B) paraît montrer une dissymétrie de la courbe légèrement plus prononcée dans le cas de l'écoulement partiellement saturé. Cette dissymétrie se manifeste par un front d'arrivée du traceur légèrement plus raide et plus tardif que dans le cas où la saturation est totale, ce qui semble indiquer que le milieu insaturé est moins dispersif que le milieu saturé. On observe également une traînée un peu plus longue en fin de restitution, qui exprime l'effet cinétique engendré par la diffusion du traceur dans les zones immobiles (stagnantes) de la colonne.

L'ensemble de ces effets est particulièrement à prendre en compte dans le cas du sable total, du fait de la présence de nombreuses bulles d'air microscopiques piégées dans le complexe absorbant qui limite la possibilité de saturation en eau du milieu poreux.

d. Effet de la nature du traceur

La Figure 36 montre la réponse du sable lessivé et du sable total à des injections impulsives d'eau tritiée et de fluorescéine, pour des conditions hydrodynamiques identiques et constantes. Les courbes de percée comparées du tritium et de la fluorescéine mettent en évidence une interaction de la fluorescéine avec certains composants du sable contenus dans la fraction fine $< 50 \mu\text{m}$. Le retard de la fluorescéine sur le tritium qui en résulte montre que dans ce cas précis, la fluorescéine n'est pas un traceur de l'écoulement car elle n'est pas chimiquement inerte.

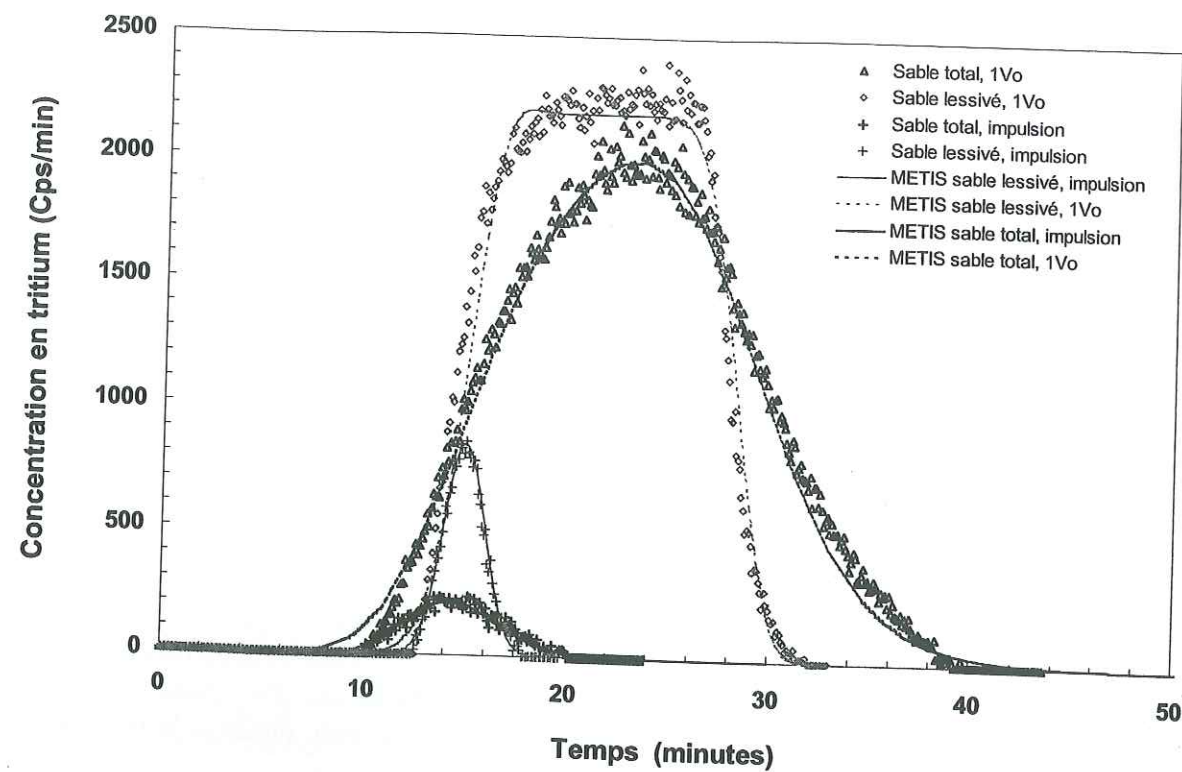


Figure 35. Courbes de percée de l'eau tritiée dans le sable de l'horizon A1-A2 des Landes de Gascogne total et lessivé. La vitesse de Darcy de l'écoulement saturé est égale à 24cm/h.

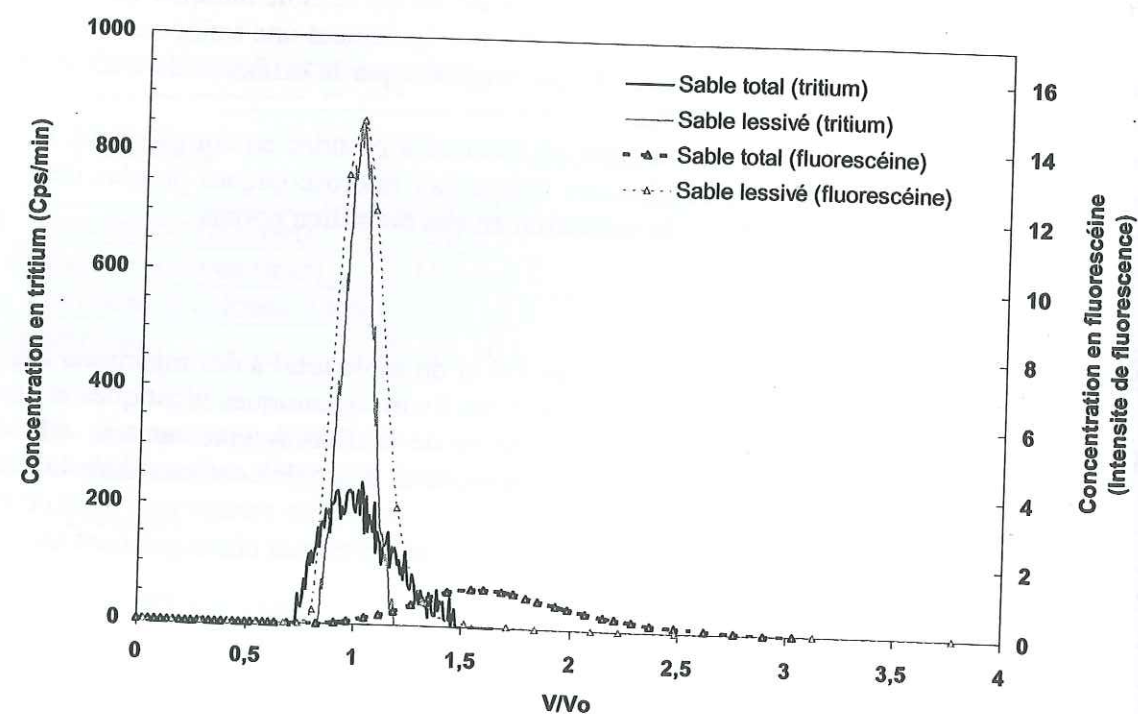


Figure 36. L'interaction de la fluorescéine avec la fraction argilo-humique du sable des Landes est mise en évidence par son retard par rapport au tritium lors d'un traçage dans le sable total. En l'absence de fraction fine argilo-humique (sable lessivé), il n'y a pas de retard de la fluorescéine par rapport au tritium.

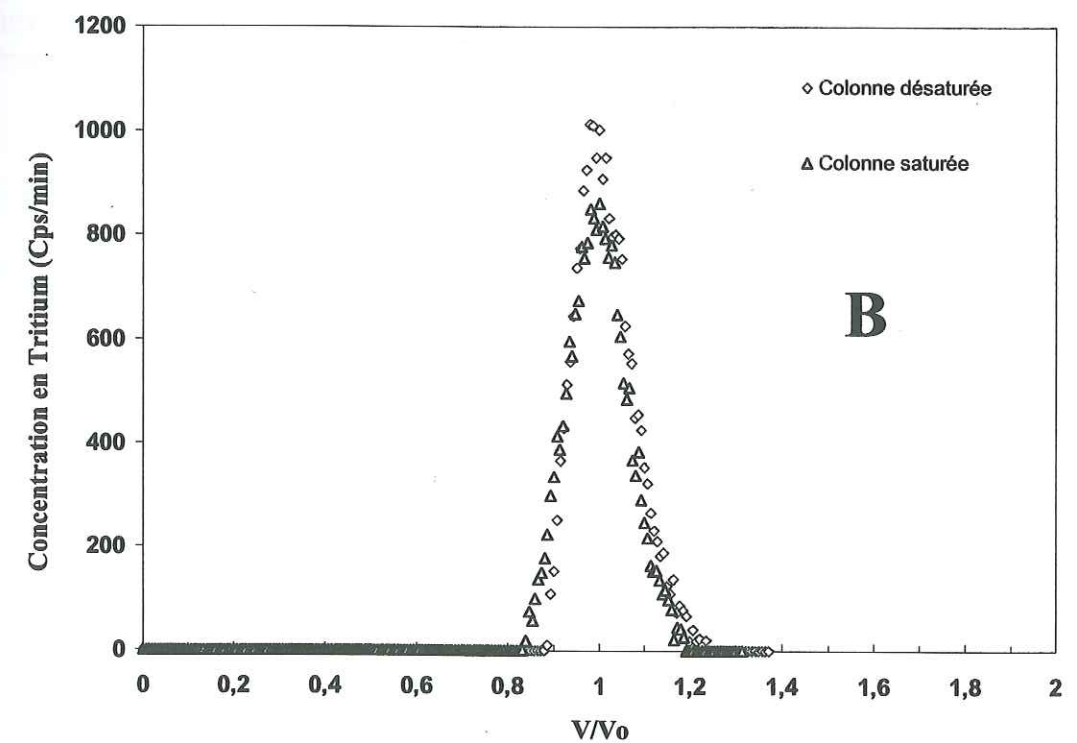
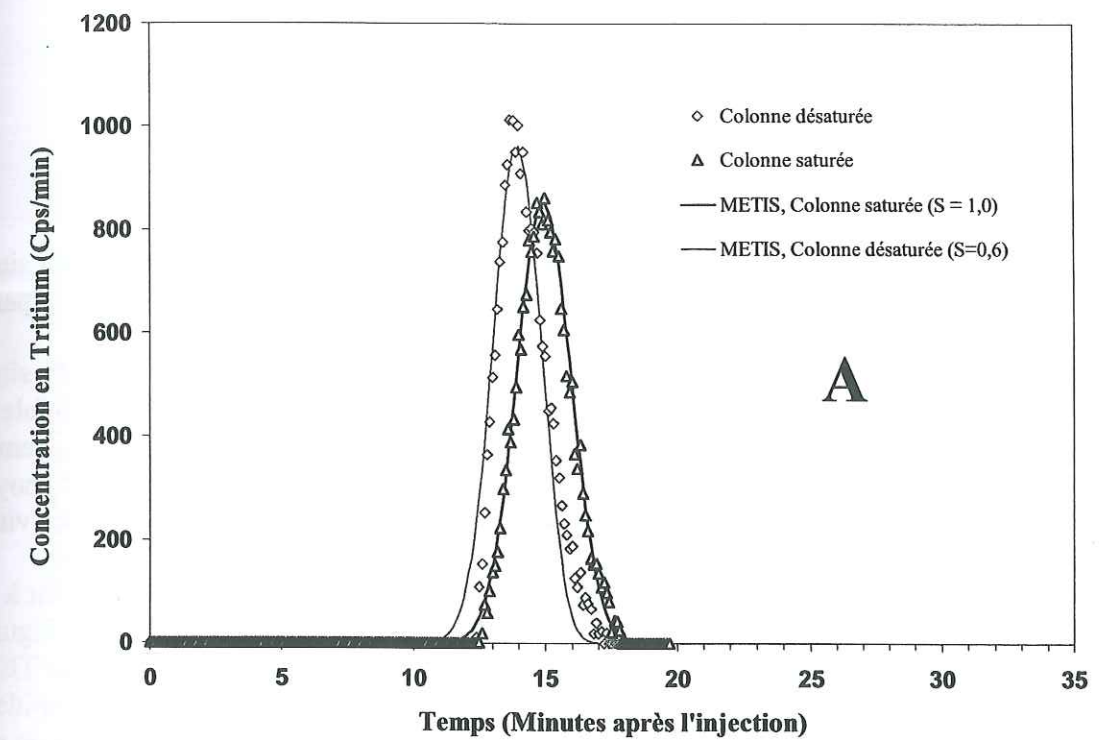


Figure 37. Courbes de percée expérimentales et simulées par METIS d'eau tritiée dans un sable lessivé montrant l'effet de la saturation en eau (S) du milieu poreux sur les conditions d'écoulement de l'eau dans le sable. Les courbes sont exprimées en données brutes (en fonction du temps, graphique A) ou en données adimensionnalisées sur le volume d'eau V_0 présent dans la colonne (graphique B).

Les caractéristiques des écoulements souterrains ont été déterminés à l'échelle du site par un suivi piézométrique effectué à partir de 28 forages d'environ 15m de profondeur répartis à l'intérieur et à la périphérie du TEE (voir Figure 2 et Figure 39).

Le sens général de l'écoulement de la nappe superficielle est vers le nord-est du site. La pente moyenne de la surface libre, c'est à dire le gradient hydraulique moyen, est très faible avec des valeurs variant entre 0.08% (à l'étiage) et 0.2% (en crue). La vitesse de Darcy moyenne de l'eau dans ces conditions est de $0,015 \pm 0,005$ cm/h, pour une perméabilité à saturation moyenne de 1.10^{-5} m/s. Les écoulements souterrains sur le site d'étude se caractérisent donc par des vitesses horizontales très faibles.

La profondeur moyenne du toit de la nappe en période d'étiage étant d'environ 1m à 1,5m sur le site, la surface libre de la nappe se situe donc généralement sous l'alias. La Figure 38 montre l'évolution de la profondeur de la nappe dans deux forages situés au centre du TEE, en fonction de la pluviosité sur un cycle annuel. La profondeur minimale est atteinte très rapidement après les périodes de fortes pluies, et devient inférieure à 20cm environ. Les remontées de nappe qui se produisent en période de crue peuvent atteindre une amplitude de plus ou moins un mètre, ce qui provoque une submersion de l'alias, voire de l'horizon A₁-A₂ du podzol et peut créer localement des zones marécageuses où la nappe réductrice (voir Tableau 12) est affleurante en surface, ce qui génère localement une eutrophisation des horizons sableux de surface.

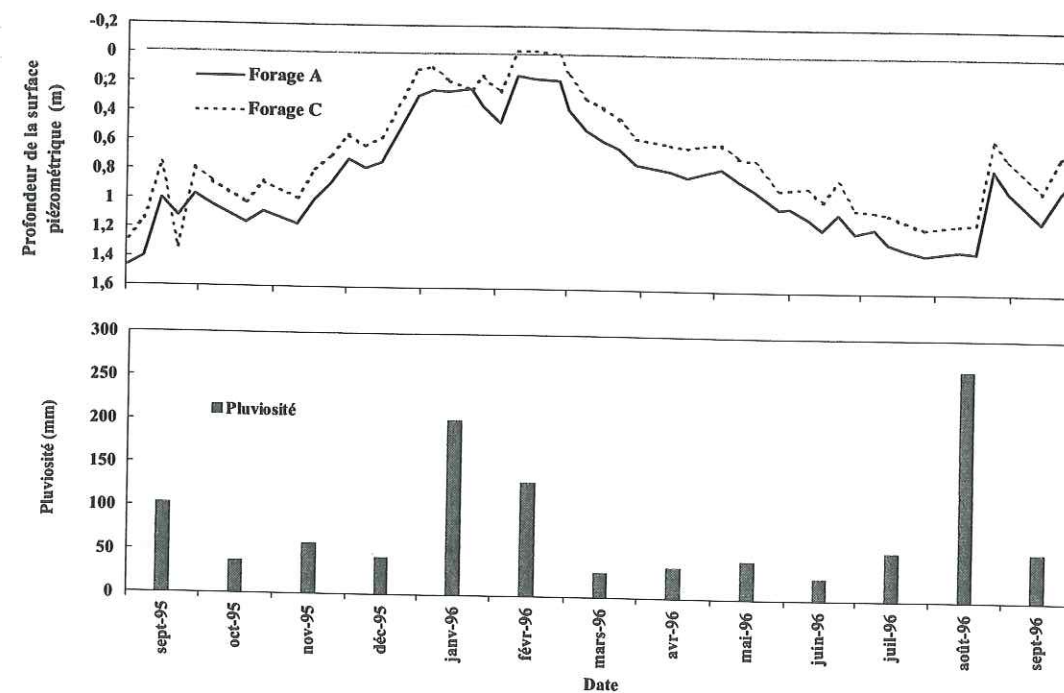
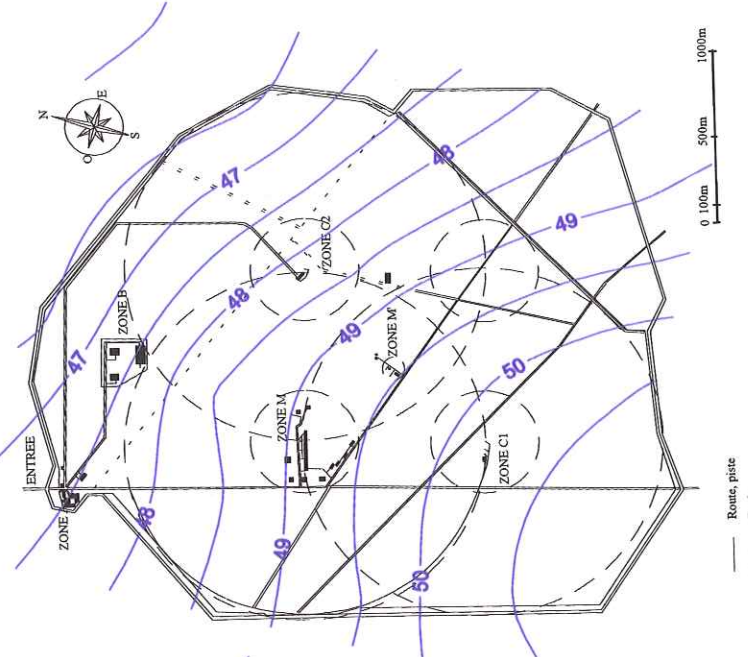
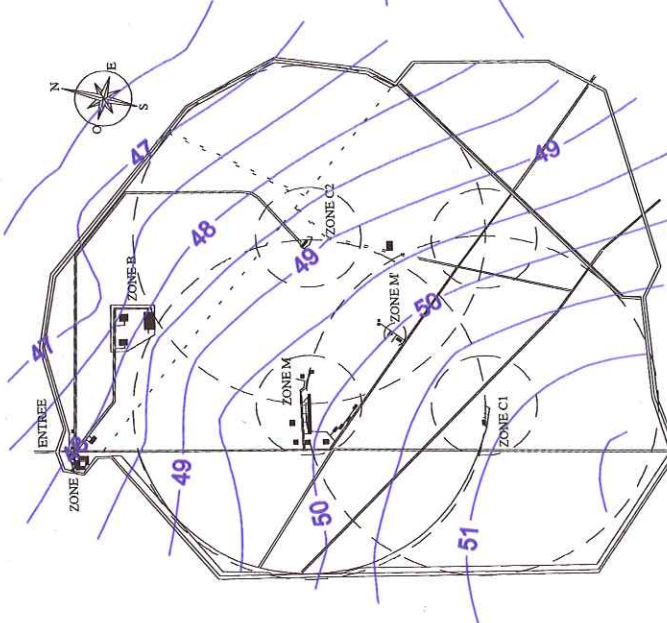


Figure 38. Evolution de la profondeur de la surface de la nappe aux forages A et C sur le TEE en fonction de la pluviosité, pour la période de sept. 1995 à sept. 1996.

Nappe superficielle, Janvier 1997



Nappe superficielle, Novembre 1996, - Période de crue



Nappe superficielle, Octobre 1996 - Période d'étiage

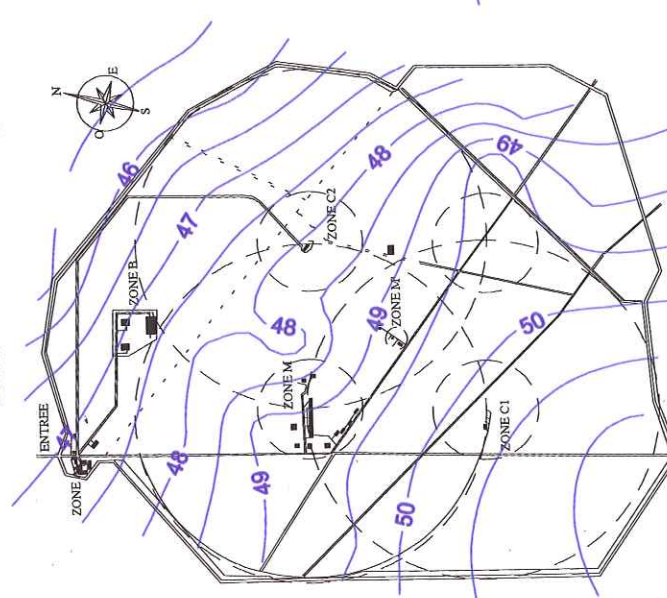


Figure 39. Les écoulements de la nappe superficielle plioquaternaire sur le Terrain d'Expérimentation Extérieur se caractérisent par des gradients hydrauliques et des vitesses d'écoulement très faibles, avec les battements saisonniers pouvant atteindre un mètre. Suivi piézométrique réalisé pendant les mois d'octobre 96 (période d'étiage), novembre 96 (période de crue) et janvier 97. L'altitude des hydro-isohypses est exprimée en mètres au-dessus du niveau de la mer.

3313. Les écoulements dans la zone insaturée sur le site

Les enregistrements des profils de pression capillaire et de teneur en eau ont été réalisés dans le sol entre 50cm et 250cm de profondeur sur le site du CESTA, au Barp (33), qui présentait l'avantage d'avoir une zone insaturée beaucoup plus importante que le site du TEE. Les enregistrements de la météorologie et des conditions hydriques de la zone insaturée pour la période de septembre 1999 à janvier 2000 sont donnés dans l'Annexe 6. La Figure 40 montre une chronique des enregistrements hydriques, piézométriques et pluviométriques pour la période du 16/09/99 au 19/10/99.

Lors d'un épisode pluvieux, on observe une réponse très rapide des tensiomètres : généralement, le tensiomètre le plus en surface (- 50cm) montre une chute importante de la pression capillaire, c'est à dire une augmentation de la teneur en eau, dans les 4 heures après le début de la pluie. La rapidité des variations de pression capillaire enregistrées par les tensiomètres reflète la rapidité de l'infiltration des lames d'eau. La durée totale de la phase de décroissance de la pression capillaire, c'est à dire la durée de passage du front d'infiltration, est de moins de 12h, ce qui est très rapide. Ensuite, la pression capillaire indiquée par le tensiomètre remonte, ce qui signifie que le sol retrouve un régime de drainage, qu'il conserve jusqu'à la pluie suivante. Lorsque la lame d'eau infiltrée s'enfonce dans le sol, les tensiomètres décrochent les uns après les autres en fonction de leur profondeur. On évalue ainsi facilement le temps nécessaire à la lame d'eau pour parcourir la distance entre deux tensiomètres, et on en déduit la vitesse moyenne d'infiltration de la lame d'eau. Par exemple, lors de la pluie du 17/10/99, on observe que la lame d'eau a mis moins de 48 heures pour parcourir la distance séparant le tensiomètre à - 50cm du tensiomètre à -250cm. On constate que la vitesse d'infiltration des lames d'eau est proportionnelle à la pluviosité. Ceci est clairement montré par le décalage temporel très large observé entre les réponses successives des tensiomètres avec la profondeur lors de l'épisode pluvieux du 17/10/99, par rapport au décalage très faible des réponses observées lors de la pluie du 20/09/99. Dans ce dernier cas, la lame d'eau parcourt 2 m en moins de 8 heures.

De plus, on observe un élargissement, un amortissement et un ralentissement du front d'infiltration en profondeur, marqué par des variations de pression capillaires d'autant plus lentes et faibles que le tensiomètre est profond. Les variations enregistrées par le tensiomètre le plus près de la surface, dans le cas de très fortes pluies, ne dépassent pas les 20 hPa en 8 heures. Le tensiomètre le plus profond (-250cm) montre des variations plus fortement amorties, dont les amplitudes ne dépassant pas 7 à 8 hPa et sur des durées beaucoup plus longues. Le régime général à cette profondeur est en drainage (augmentation de la pression capillaire en fonction du temps) et seuls les épisodes de fortes pluies y provoquent une perturbation (4 fois sur les 13 épisodes pluvieux recensés entre septembre et octobre 1999, voir Annexe 6). Les pluies dont l'intensité varie entre 2 et 7 mm environ en 12h sont enregistrées par le tensiomètre à -50cm, mais ne provoquent pas de perturbations mesurables plus en profondeur. Les pluies dont l'intensité ne dépasse pas 2mm en 12h ne provoquent pas d'infiltration sensible en deçà de 50 cm de profondeur.

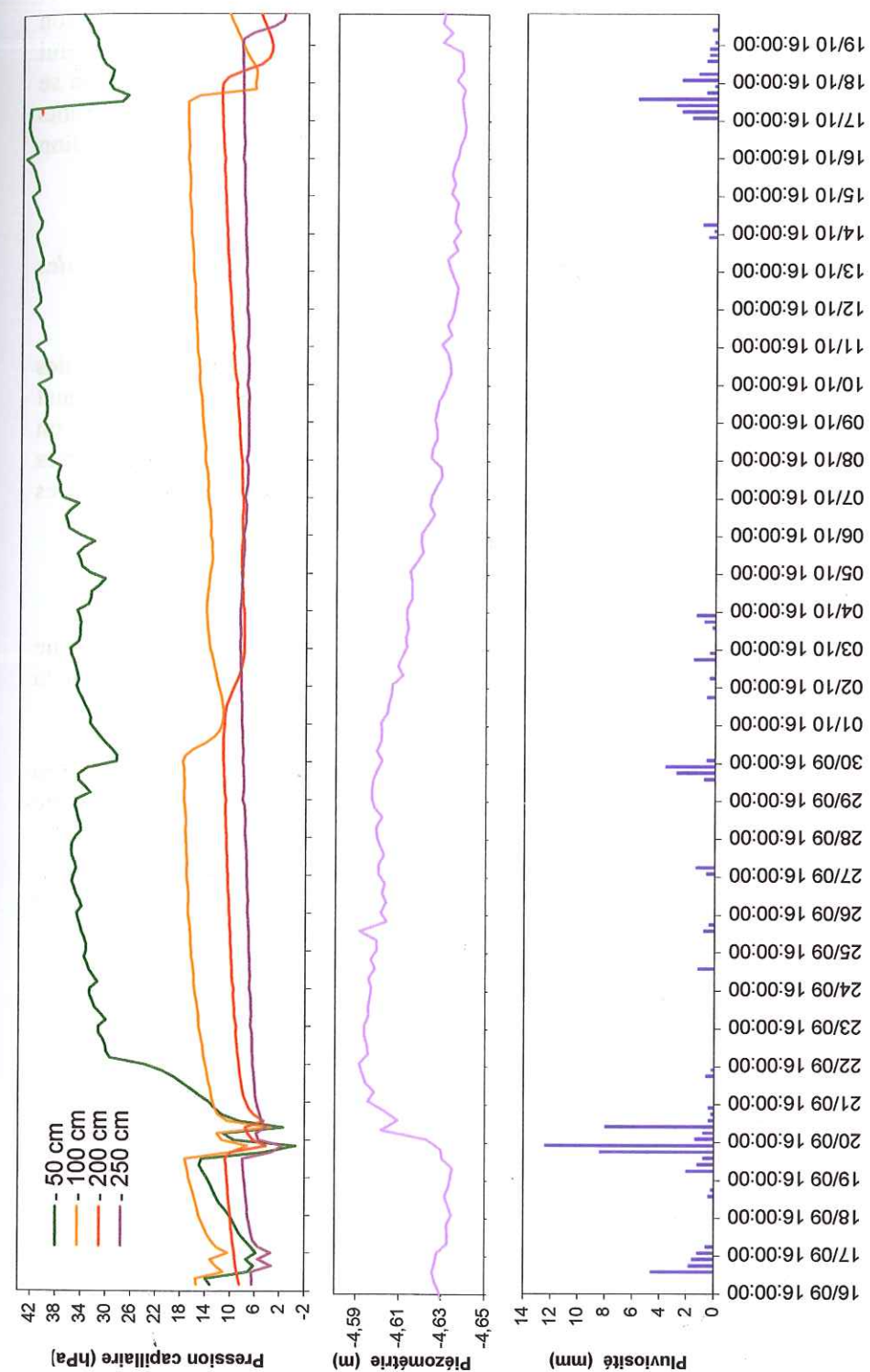


Figure 40. Enregistrement des écoulements dans la zone insaturée des Landes de Gascogne pour la période de septembre à octobre 1999. L'évolution de la pression capillaire, donnée pour quatre tensiomètres placés entre 50 et 250cm de profondeur (cartouche du haut) est très rapide lors des épisodes pluvieux (cartouche du bas). En comparaison, la surface de la nappe phréatique (cartouche du milieu) évolue beaucoup plus lentement.

On rencontre donc un régime d'infiltration à seuils, contrôlé à la fois par l'intensité de la pluie, l'état d'humidité du profil du sol et l'intensité de l'évaporation dans la partie superficielle du sol. Une grande partie des eaux de pluie ne s'infiltrent pas jusqu'à la surface de la nappe. La variation du niveau piézométrique confirme cette observation, car seul un épisode pluvieux majeur (celui du 19 au 20/09) a provoqué une remontée sensible (4cm) de la nappe phréatique. L'infiltration se produit toujours plus rapidement que le drainage, l'asymétrie des courbes de passage des fronts d'eau devant les tensiomètres traduisant l'hystérèse des courbes de rétention d'eau, et la rétention supérieure de l'eau dans le sol en régime de drainage.

3314. Modélisation de l'écoulement dans la zone insaturée : mise en évidence du rôle des horizons spodiques dans l'accumulation d'eau

Une modélisation des écoulements transitoires dans la zone non saturée du podzol des Landes a été réalisée grâce au code METIS, à l'occasion d'un épisode pluvieux exceptionnel (tempête du 27-28 décembre 1999). Le calcul des variations temporelles de teneur en eau sur un profil de sol consécutivement à un épisode pluvieux (calcul 1D) s'appuie sur les paramètres hydrodynamiques (Tableau 18, Tableau 19, et Tableau 20) et les courbes hydriques caractéristiques du sable des Landes, déterminées en colonne (voir ci-dessous).

a. Détermination des courbes hydriques caractéristiques

Les courbes de rétention d'eau obtenues lors de l'infiltration et du drainage d'une colonne sont présentées Figure 41, en comparaison avec les résultats obtenus sur le même sable par la technique classique des plaques poreuses.

Ces courbes de rétention d'eau ont été mesurées sur le sable de l'horizon A1-A2 du podzol des Landes. La hauteur de la frange capillaire dépend du rayon des pores (voir Équation 2), et donc de la distribution granulométrique du milieu sableux. Cette dépendance est décrite par les paramètres texturaux n et m de la fonction de Van Genuchten (voir Équations 5 et 6). Les distributions granulométriques des horizons A1-A2 et C étant très voisines, (distributions centrées autour de 200 μm , voir Figure 8), on peut supposer la distribution de taille des pores est identique dans ces deux horizons. La courbe de rétention d'eau de l'horizon A1-A2 est donc extrapolable à l'horizon C. Cette hypothèse ne s'applique pas aux horizons spodiques Bh et BS, du fait de la présence d'un ciment autour des grains qui modifie la distribution de taille des pores.

La branche asymptotique de la courbe obtenue par plaques poreuses montre une meilleure information pour les teneur en eau les plus basses (il est difficile d'atteindre de très hautes suctions dans les colonnes expérimentales) que la mesure directe du couple $h(\theta)$ en colonne. La hauteur de la frange capillaire est de 16 ± 1 cm en régime de drainage, et de 4 ± 1 cm en régime d'infiltration. Les principales valeurs des paramètres de Van Genuchten utilisés dans l'ajustement des courbes de rétention d'eau pour le sable humifère A1-A2, et par extension pour le Sable des Landes, sont résumées dans le Tableau 20.

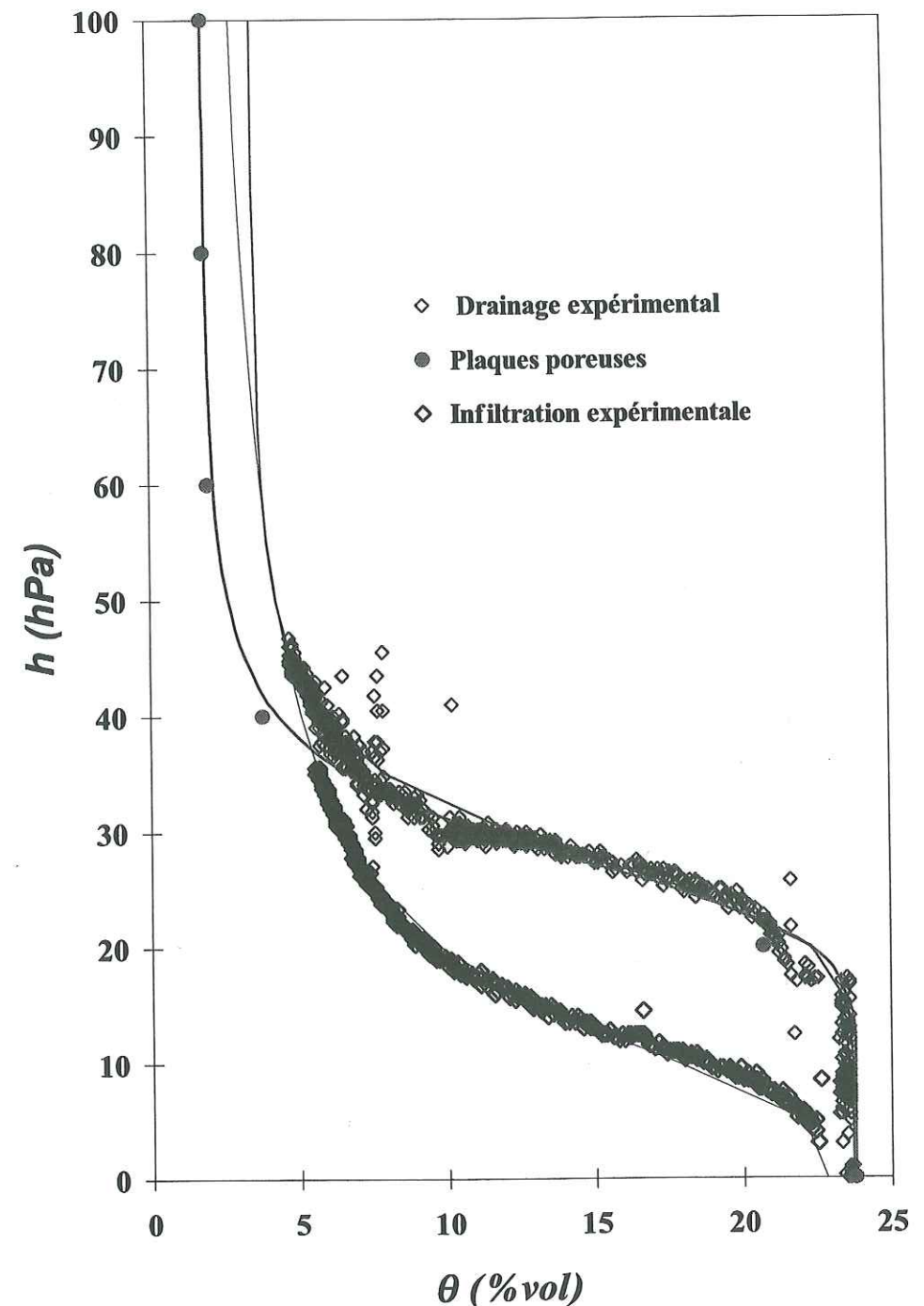


Figure 41. Courbes de rétention d'eau $h(\theta)$ en régime d'infiltration et de drainage pour l'horizon A1-A2 du Sable des Landes. Les courbes fines représentent les ajustements de Van Genuchten sur chacun des ensembles de points expérimentaux.

Tableau 20. Valeurs des paramètres de Van Genuchten utilisées dans l'ajustement des courbes de rétention d'eau et de conductivité hydraulique pour l'horizon A1-A2 et le Sable des Landes de Gascogne.

Courbe de rétention d'eau			
	Courbe de drainage	Courbe d'infiltration	Courbe de drainage (plaques poreuses)
Teneur en eau à saturation θ_s (%vol.)	23.7	22.8	23.8
Teneur en eau résiduelle θ_r (%vol.)	3.5	1.9	1.9
α (cm ⁻¹)	0.037	0.1	0.037
h_g (cm)	27	10	27
n	7.5	3.35	7.5
Courbe de conductivité hydraulique			
Perméabilité à saturation K_s (m/s)	2.10^{-4} (pour $\theta_s = 27.0$)		
η	5.5		

La présence de complexes argilo-humiques sorbés sur la surface des grains favorise la rétention d'air dans l'échantillon. Le degré de saturation du volume poral obtenu lors de essais en colonne en eau varie entre 66% et 69%, ce qui correspond à des teneurs volumiques en eau aux environs de 23%. Quelques essais réalisés sous vide ont permis de monter à des niveaux de saturation plus élevés, mais les 90% de saturation du volume poral n'ont jamais été dépassés avec ce sable.

Dans les régimes de drainage et d'infiltration, l'asymptote verticale de la courbe $h(\theta)$ n'est pas atteinte avant au moins 90 hPa environ. Ceci signifie que la zone située à moins d'un mètre au-dessus de la surface libre de la nappe phréatique pourra être le siège de forts gradients d'humidité

La courbe de conductivité hydraulique $K(\theta)$ (Figure 42) est obtenue à partir des courbes de rétention d'eau par les relations de Van Genuchten, et en mesurant la teneur en eau à l'équilibre lors de l'établissement d'écoulements insaturés en régime permanent.

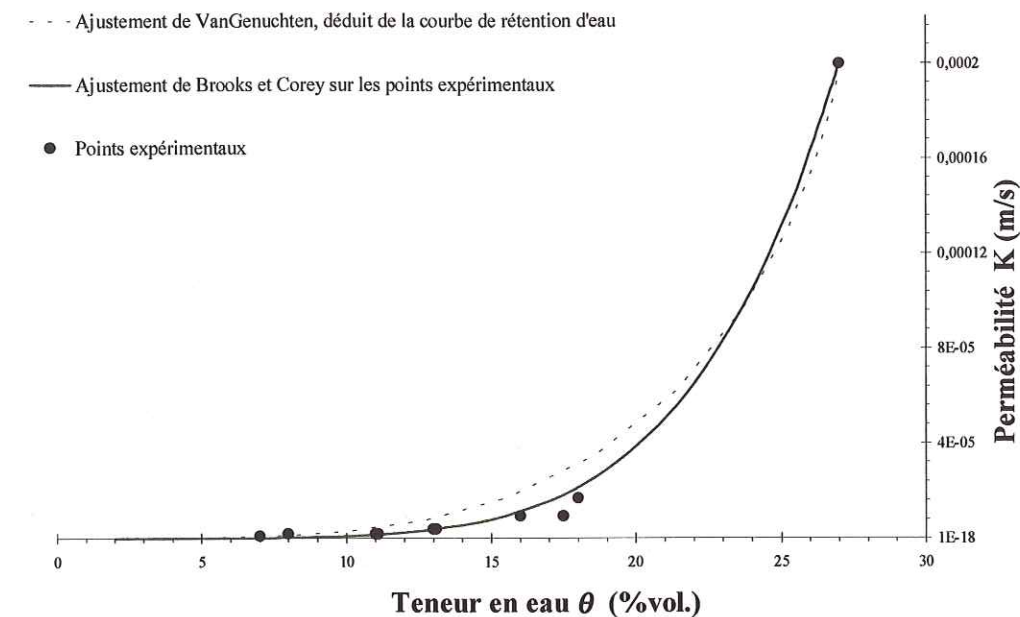


Figure 42. Courbe de conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau dans l'horizon A1-A2 du Sable des Landes. La courbe noire est un ajustement des points expérimentaux utilisant une relation de Brooks et Corey. Les courbes en pointillées sont déduites des fonctions de Van Genuchten décrivant la courbe de rétention d'eau.

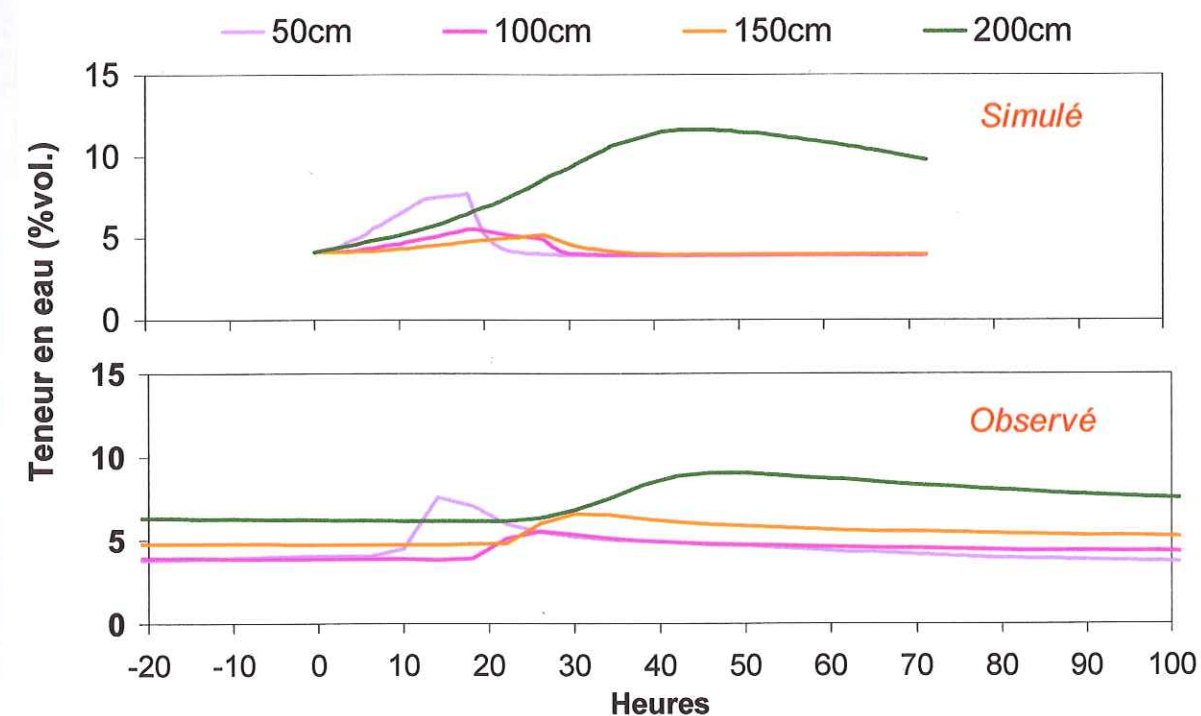


Figure 43. Comparaison des courbes de passage observées et simulées pour le front d'infiltration consécutif à l'épisode pluvieux du 27/12/99, pour des points situés entre 50cm et 200cm de profondeur.

b. Application à modélisation des écoulements lors de la pluie du 27 décembre 1999

Les enregistrements réalisés pendant l'épisode pluvieux important qui a accompagné la tempête du 27 décembre 1999 sont donnés dans l'Annexe 6. Après un premier épisode pluvieux le jour de Noël (près de 3mm en 4h), le niveau d'humidité de la partie superficielle du sol (jusqu'à environ 50cm de profondeur) augmente de façon sensible. Cette première accumulation a favorisé l'infiltration rapide de la lame d'eau consécutive à la pluie du 27/12 dès 4h du matin, puis surtout au paroxysme de la tempête survenue entre 12h et 20h (près de 10mm de pluie en 8h). Dans les 4 premières heures qui ont suivi le début de la pluie, le front d'eau parcourt les premiers 50cm de sol, puis met 4 à 8 autres heures pour atteindre 100cm de profondeur. L'infiltration est ensuite amortie et ralentie, car elle n'atteint les sondes placées à -250 cm que 32h après le début de la pluie.

L'enregistrement précis des phénomènes d'infiltration lors de cet épisode pluvieux a été utilisé pour l'évaluation du code METIS avec les paramètres définis dans le Tableau 20. Une zone de perméabilité plus faible est introduite au niveau des horizons spodiques indurés, à partir de 1,5 à 2m de profondeur. La pluie efficace est approximée comme la moitié de la pluie totale. Les valeurs de perméabilité à saturation du sol non déstructuré étant inférieures aux valeurs mesurées en laboratoire, les valeurs ajustées pour les horizons A_1-A_2 et $B_{h/s}$ sont données dans le Tableau 21, en comparaison avec les valeurs des modèles numériques ou expérimentaux en colonne.

Tableau 21. Comparaison des valeurs de perméabilité (m/s) à saturation pour le Sable des Landes utilisées dans les modèles en colonne et les modèles de terrain.

Type de modèle :	Horizon A_1-A_2	Horizons B_h et B_s
Colonne, expérimental	2.10^{-4}	-
Colonne, numérique	8.10^{-5} à 1.10^{-4}	-
Terrain, numérique	7.10^{-6}	6.10^{-7}

La Figure 43 montre la comparaison entre les courbes de passage observées et simulées du front d'infiltration de la pluie du 27/12/99, à des profondeurs différentes.

Les temps de passage du front d'humidité aux différentes profondeurs sont correctement calculés, ainsi que les variations relatives d'humidité. Des écarts sont cependant constatés :

- au niveau des points à 100 et 150cm de profondeur. Ceci peut s'expliquer par le fait que la transition de perméabilité entre le sable meuble des horizons de lessivage et le sable induré des horizons spodiques est progressive dans la réalité (transition sur 50 à 70cm), mais modélisée par un contraste immédiat et brutal de perméabilité entre les deux couches.
- au niveau de l'asymétrie des courbes de passage : les courbes simulées montrent un drainage plus rapide que l'infiltration, alors que l'on observe l'inverse. Ceci peut provenir du fait que le code ne tient pas compte de l'hystérèse de la courbe de rétention d'eau.

Ce recalage préliminaire permet la réalisation d'un modèle complet de la dynamique de la zone insaturée après l'arrivée de la pluie à la surface du sol le 27 décembre à la mi-journée (voir Figure 44).

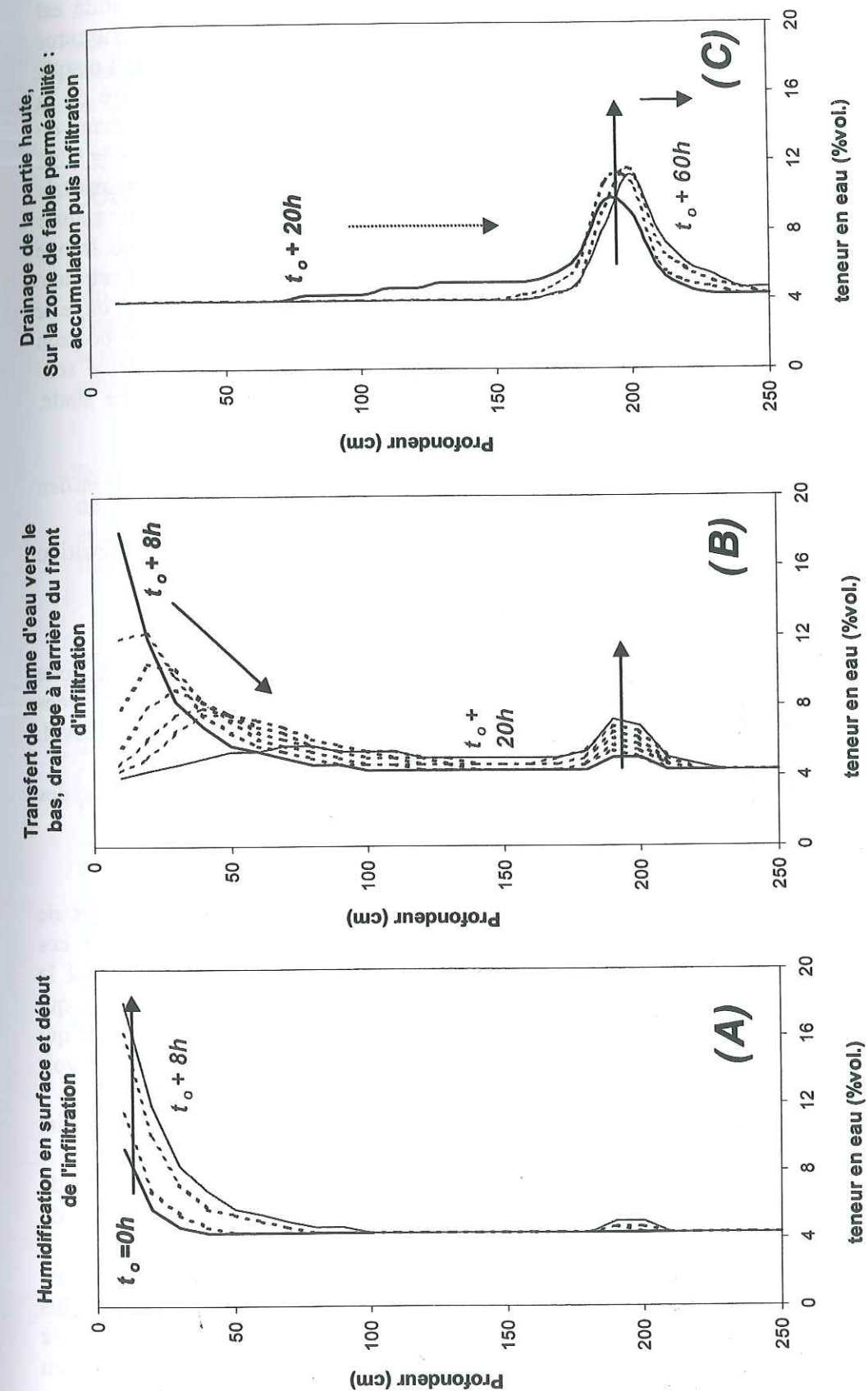


Figure 44. Modélisation de l'infiltration dans le sol de la lame d'eau consécutive à l'épisode pluvieux lié à la tempête du 27 décembre 1999. Pour la commodité de représentation, l'infiltration est divisée en trois phases. Dans chaque schéma, l'état d'origine est représenté en noir, l'état final en gris, et les courbes en pointillé représentent les états intermédiaires.

Dans les premières heures après le début de la pluie (A), le profil initial d'humidité est perturbé par l'humidification du sol en surface. L'infiltration de la lame d'eau s'amorce simultanément, et le sol passe d'un régime initial en drainage à un régime d'infiltration. Lorsque la pluie cesse (B), la lame d'eau se transfère vers le bas en s'amortissant : l'intensité de la perturbation est progressivement diminuée d'environ 70%. Immédiatement après le passage du maximum d'humidité, le sol se retrouve en régime de drainage. Le transfert progressif de la lame d'eau vers le bas commence à causer une accumulation d'eau à l'interface entre les horizons très perméables, et les horizons moins perméables. Cette accumulation est insuffisante pour saturer localement le milieu, et créer ainsi une nappe perchée sur laquelle se développe une frange capillaire. Au-delà d'un jour après l'épisode pluvieux (C), la partie superficielle du sol a retrouvé son profil d'équilibre. La lame d'eau évolue entre 100cm et 200cm de profondeur où elle s'accumule sur l'horizon de moindre perméabilité. L'infiltration de l'eau dans cet horizon s'amorce, mais on ne peut plus parler de "lame d'eau" : les variations d'humidité du sable sont d'intensité réduites, fortement amorties et étalées sur de large périodes de temps. A ce stade, l'aspect transitoire de l'écoulement devient beaucoup moins évident.

3315. Ces résultats mettent en évidence l'importance des écoulements transitoires dans un milieu naturel

Le transfert de l'eau dans un milieu naturel se caractérise par la juxtaposition d'écoulements en régime permanent et d'écoulements en régime transitoire :

- les écoulements en régime permanent :

Ils se rencontrent principalement dans la nappe phréatique et dans la partie profonde de la zone insaturée (au-delà de 2 m de profondeur dans les Landes), où les lames d'eau de pluie infiltrées n'apportent plus de perturbation significative (variation de la teneur en eau inférieures à 5%vol. en plus de 30 heures lors d'un épisode pluvieux exceptionnel !).

Ils se caractérisent par une grande homogénéité spatiale, des vitesses de l'eau faibles, et donc des temps de transferts élevés.

- les écoulements en régime transitoires :

Ils se déroulent principalement dans la zone insaturée, et se caractérisent par des temps de transferts rapides, mais avec un régime de fonctionnement à seuils. On a montré que ces caractéristiques correspondent pleinement au cas de l'infiltration d'eau dans le sol depuis la surface consécutivement à un épisode pluvieux. C'est aussi le cas par les remontées de nappe, qui ne se produisent de façon significative que lors des pluies les plus intenses (voir Figure 40) et qui peuvent provoquer un transfert d'eau vertical de près de 30 cm en moins de 24 heures (voir Figure 18). Ces caractéristiques permettent par exemple :

- des **connexions** rapides, mais spatialement hétérogènes, entre les eaux de réservoirs différents
- l'existence d'un transfert d'eau rapide efficace sur des distances limitées, de l'ordre du mètre, qui **favorise des mélanges rapides** entre les eaux interstitielles du sol et l'eau de pluie ou l'eau de la nappe superficielle.
- une forte **instabilité des conditions hydriques** dans la zone de battement de nappe, ainsi que dans la zone la plus superficielle du sol où les processus d'évaporation sont les plus efficaces. Ces instabilités sont responsables des processus de **dilution ou de concentration des électrolytes** dans la solution aqueuse du milieu interstitiel, en modifiant l'activité chimique de l'eau dans le système.

Ces conclusions nous amènent à considérer que les transferts d'eau en régime transitoire sont un mécanisme important dans le **contrôle des conditions géochimiques** au sein d'un milieu naturel.

332. LES SUBSTANCES MINÉRALES ET ORGANIQUES PARTICULAIRES, OU COLLOÏDALES, DANS LES HORIZONS DU PODZOL

Dans l'horizon superficiel A1-A2 du podzol, les teneurs en métaux sont faibles ($Fe < 0,4\%$; $Mn, Ti < 0,1\%$). La caractérisation minéralogique n'ayant par permis l'identification d'oxyhydroxydes de fer ou de manganèse, ces éléments sont donc probablement incorporés dans la structure des micas et des argiles smectiques, présents dans la fraction particulaire $< 50 \mu m$ du sable (voir Figure 13).

La fraction particulaire se compose principalement de minéraux de type silicates en feuillets, résiduels et plus ou moins résistants à la complexolyse. La Figure 45 montre des clichés de microscopie électronique à balayage d'agrégats particuliers riches en quartz, feldspath, micas et argiles, la présence de ces dernières étant marquées par le fer et le titane dans l'analyse par fluorescence X.

Les observations en microscopie électronique ont également permis de mettre en évidence un enrobage des grains de quartz et dans l'ensemble des horizons du podzol, par un encroûtement d'épaisseur variable. Ce film est suffisamment cohérent pour résister aux ultrasons. Par contre, après un premier nettoyage de la matière organique par une attaque à l'eau oxygénée 30% (80°C, 2h), on a pu observer que la majorité des grains avait perdu tout ou partie de leur recouvrement. Ceci montre que l'une des composantes de cet encroûtement est d'origine organique. L'analyse réalisée en fluorescence X sur un encroûtement à la surface d'un quartz (Figure 46²) révèle une composition où Si et Al dominant, avec une présence minoritaire de K, Fe et Ca. Cette composition est proche de celle d'une argile de type smectite (Argoud, 1999). L'autre composante du ciment est donc sans doute de nature argileuse, les analyses effectuées ne montrant pas un rôle significatif du fer dans la constitution de ce recouvrement.

L'origine de cet enrobage peut être à rechercher dans la possibilité pour certains minéraux de s'insolubiliser et de se sorber sur la surface des solides. Il n'est d'ailleurs pas exclu que la précipitation de ces phases minérales soit catalysées par les surfaces des solides.

L'acidité élevée des horizons de lessivage ($pH = 3$ à 4) ne permet aucune précipitation minérale. L'acidité plus faible des horizons d'accumulation B est favorable à la précipitation de certaines phases comme les minéraux alumineux de type boehmite, diaspoire, gibbsite ou kaolinite, bien que la présence de matière organique (non prise en compte dans les calculs EQ3) inhibe fortement la précipitation de ces phases (voir Annexe 8, et chap. 1336, p.45). La précipitation des oxyhydroxydes de fer est contrôlée par des conditions redox, fortement variables dans cette zone de battement de nappe (hydromorphie du podzol landais, voir p.45). Ce contrôle redox de la solubilité des phases minérales, et en particulier des oxydes de fer, s'étend également à l'horizon C, où se développe la nappe superficielle.

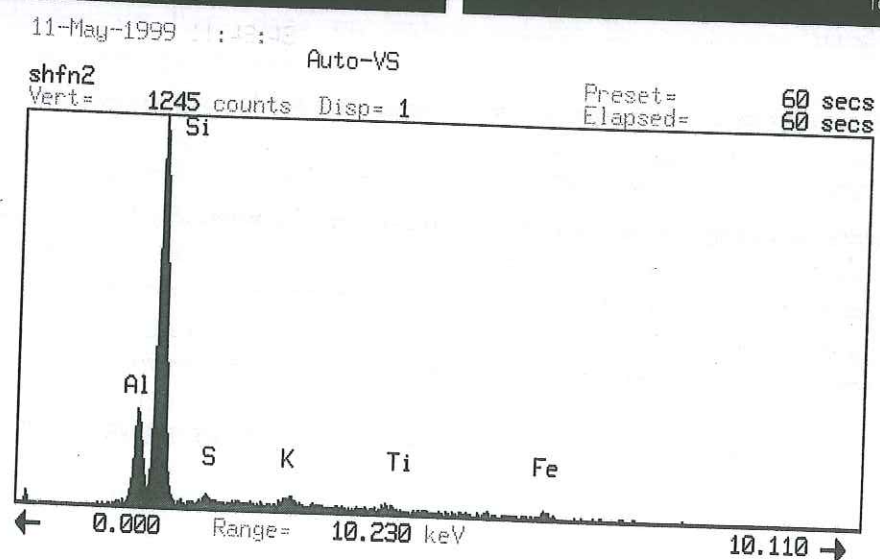
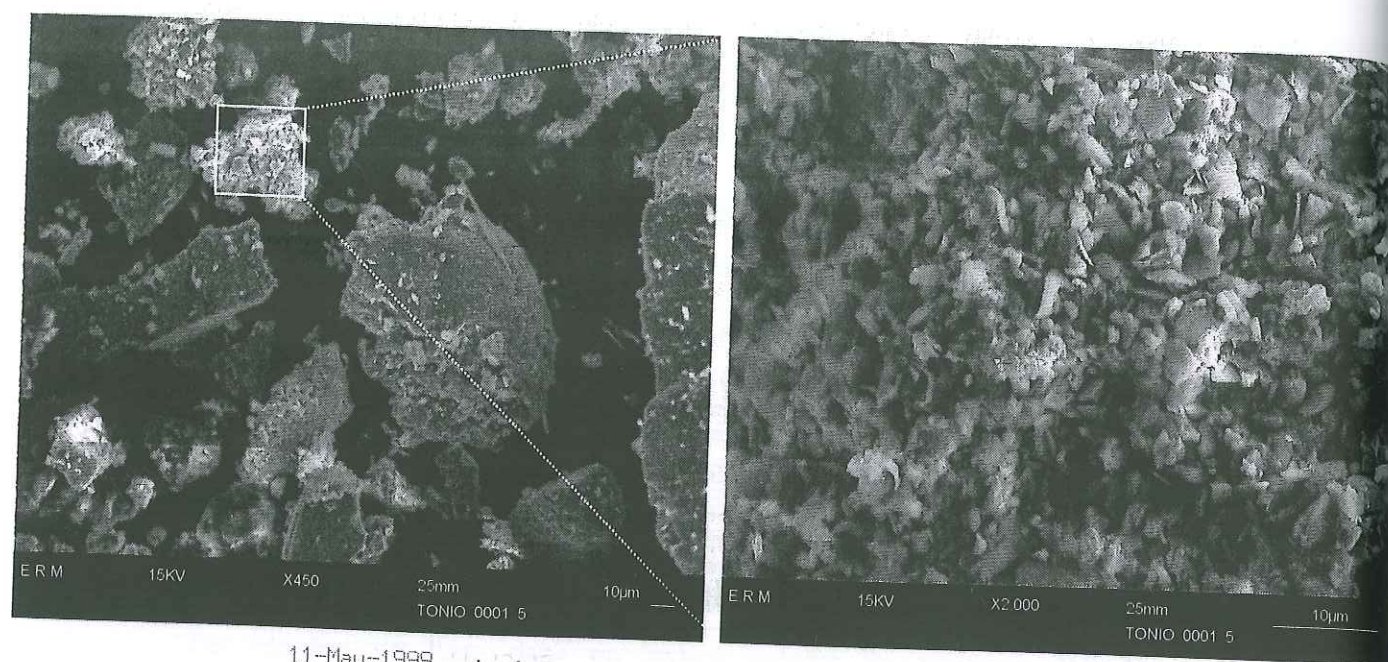


Figure 45. Les agrégats particuliers du sable de l'horizon A1-A2 contiennent essentiellement du quartz, des feldspaths, des micas et des argiles ferro-titanées.

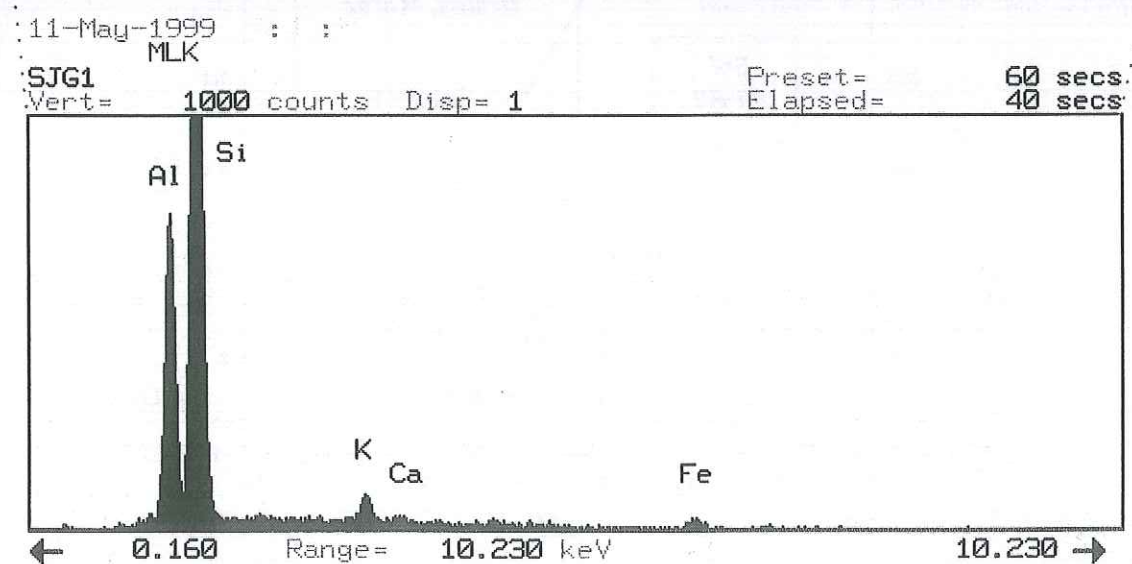
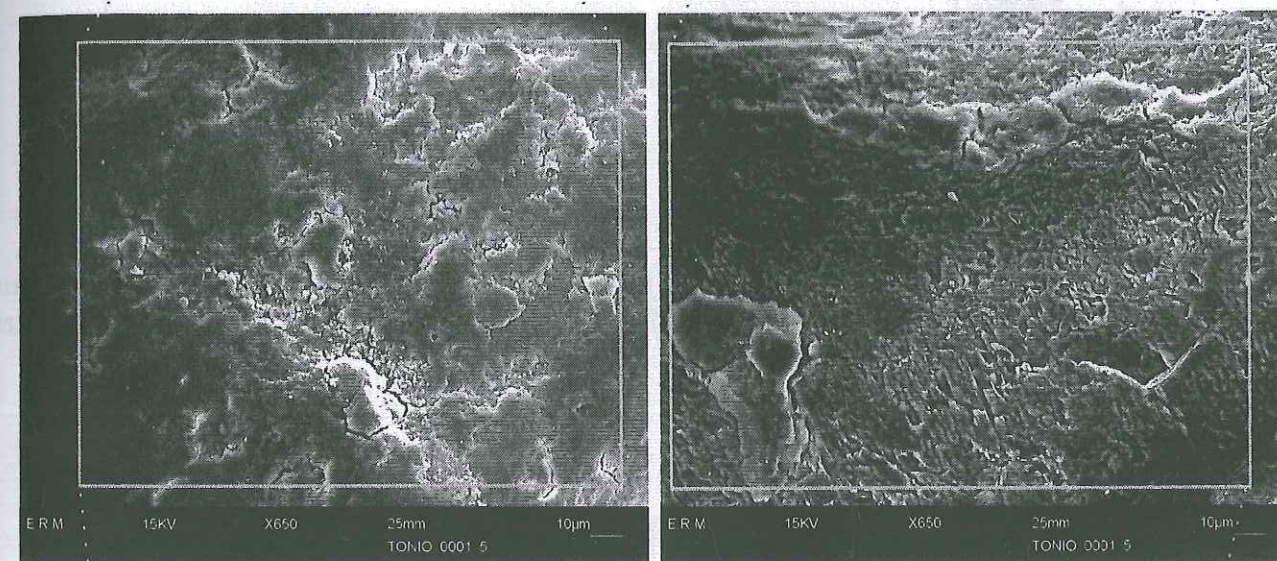
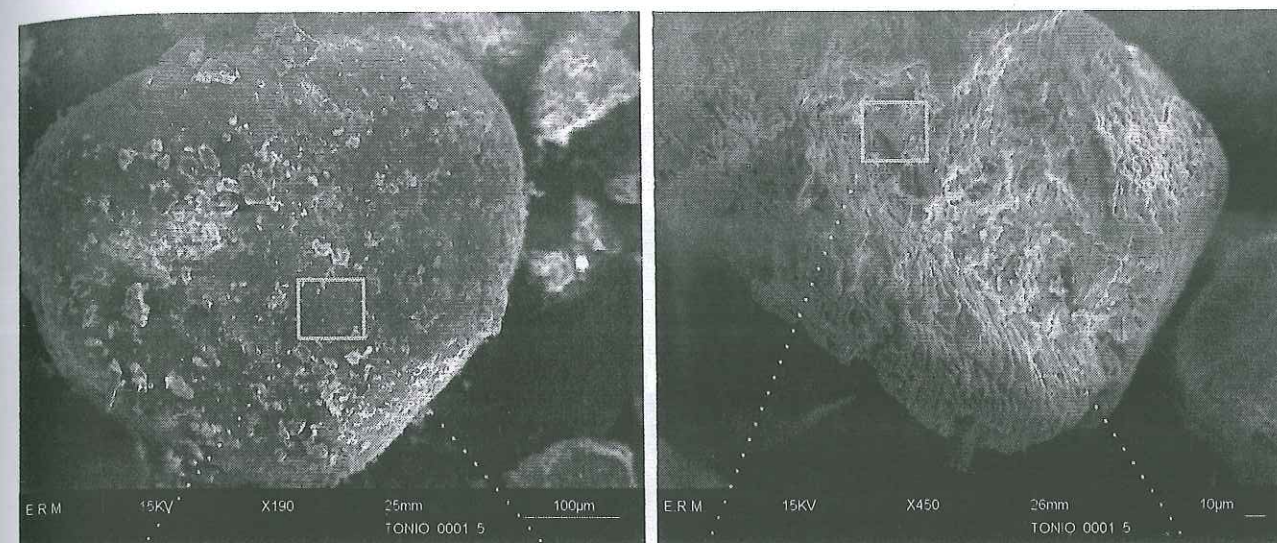


Figure 46. Photographie en microscopie électronique à balayage de l'encroûtement de grains de quartz et de feldspaths provenant de l'horizon A1-A2 et C, avec l'analyse en fluorescence X correspondant à la zone d'encroûtement.

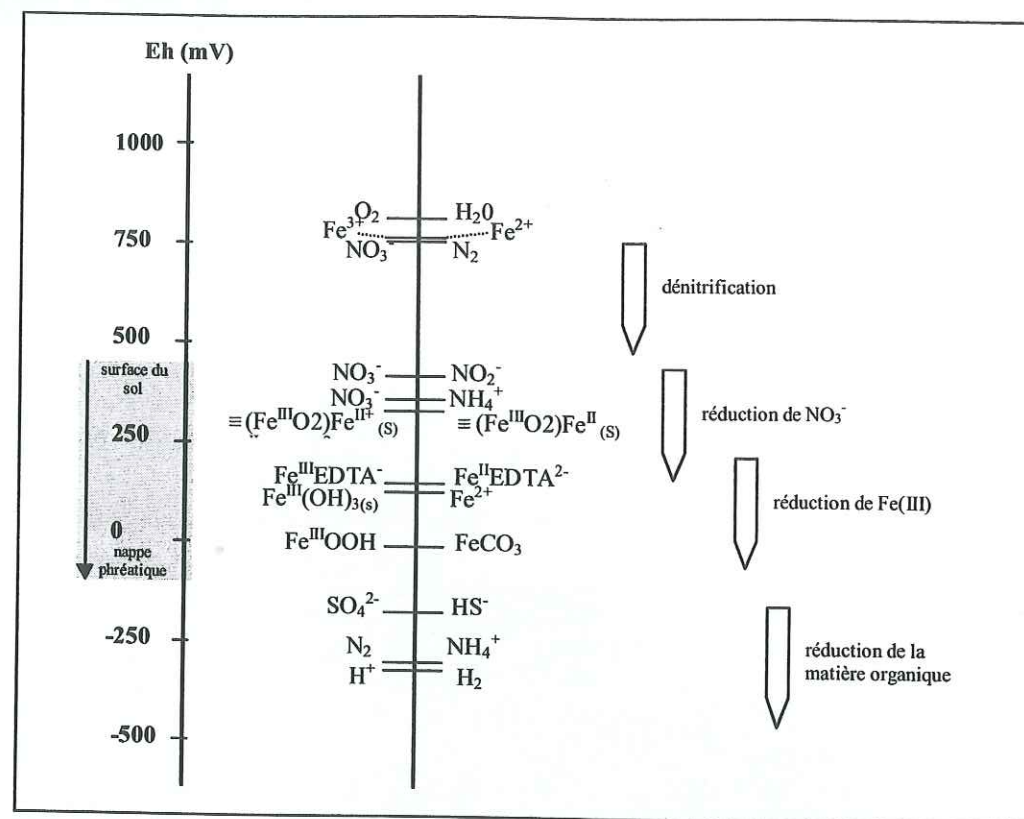


Figure 47. La place des conditions géochimiques du podzol des Landes (carré gris) dans l'échelle des potentiels redox critiques des espèces stables (à pH 7), la séquence des processus redox. Modifié d'après Sigg et al. (1992).

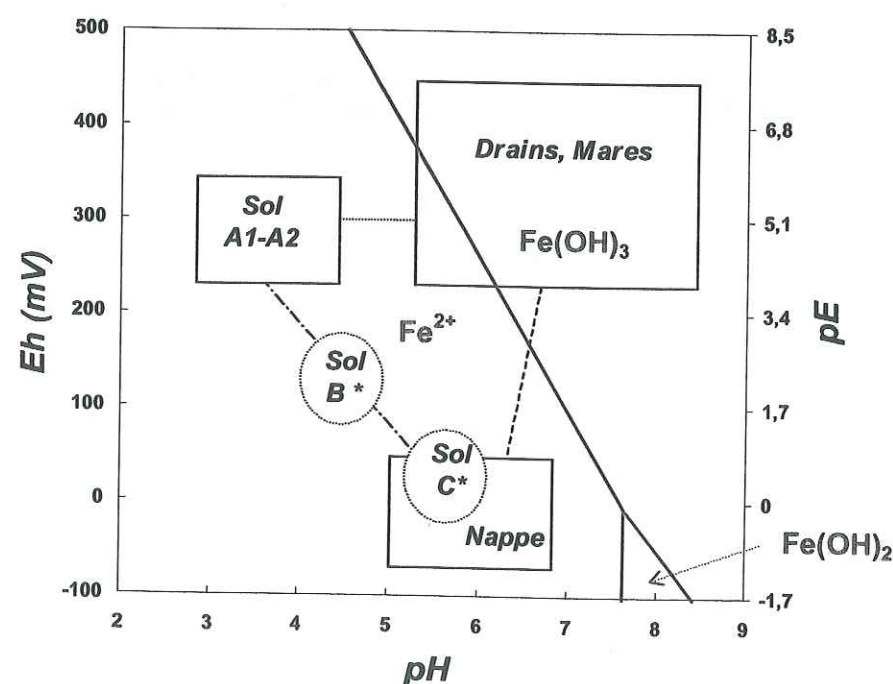


Figure 48. Diagramme Eh-pH du fer en comparaison des conditions géochimiques du TEE. Le fer se trouve principalement à l'état réduit dans le podzol des Landes et la nappe superficielle. L'oxydation par l'oxygène atmosphérique ne se produit que dans les eaux de surface.

Les horizons superficiels du sol sont donc très peu favorables à la précipitation de phases minérales. Les métaux, complexés par les matières organiques issues des processus d'humification, sont facilement mobilisés dans le sol sous forme de colloïdes. On est donc amené à considérer les substances humiques du sol comme un acteur majeur dans processus qui assurent la rétention des éléments dans le sol.

A la surface du sol, la couverture végétale localement absente sur le site ne permet pas la mise en place d'une véritable litière, avec un horizon A_0 bien développé. Néanmoins, l'inondation temporaire (qui peut durer localement plusieurs mois) de certaines zones du site lors des crues provoque localement la décomposition de végétaux de la lande et une activité bactérienne favorisant la dégradation des macromolécules organiques en substances humiques.

Les conditions peu oxydantes dans le sol (horizon A : $Eh \sim 300 \pm 50$ mV) sont favorables à la décomposition de NO_3^- en $N_2(aq)$ par des bactéries dénitrifiantes dans la rhizosphère (Duchaufour, 1991), et à la réduction de NO_3^- en NH_4^+ (Sigg et al., 1992) (voir Figure 47). Les équilibres dans le sol sont donc tamponnés par la dénitrification et la réduction des nitrates. Les calculs de spéciation réalisés avec le code EQ3 sur la base de la composition des eaux interstitielles de l'horizon A_1-A_2 vont dans ce sens, en prédisant une teneur importante des eaux interstitielles en $N_2(aq)$. Cette richesse en azote du milieu est favorable à l'insolubilisation et à la croissance de composés humiques, bien que le pH (3,5 à 4) acide ne permette pas l'optimisation de ce processus (Duchaufour, 1991). L'acidité des eaux interstitielles de l'horizon A_1-A_2 est imposée par la présence de groupements carboxyliques, contenus dans les acides humiques et surtout fulviques [Lesourd-Moulin, 1985 #11; Sigg, 1992 #323] de la fraction granulométrique fine du sol (voir Tableau 5 et Tableau 6).

Après le processus d'humification, qui se déroule dans la partie la plus superficielle du sol, la matière organique dissoute interagit avec les phases minérales, lors de la complexolyse, pour former des complexes organo-métalliques mobiles tant que le rapport cation/anion est suffisamment bas (Duchaufour, 1991). La valeur de ce rapport augmentant en profondeur dans le podzol, les éléments organiques et minéraux s'insolubilisent progressivement dans les horizons d'accumulation. Dans l'horizon A_1 d'un podzol humo-ferrugineux, un rapport acides fulviques / acides humiques a été déterminé égal à 0,8 (Lesourd-Moulin, 1985).

Riise et al. (2000) ont montré que la matière organique des horizons A_0 et A_2 est associée à la fraction colloïdale, c'est à dire de taille inférieure à $0,5 \mu m$. La séparation de la fraction colloïdale du sol par centrifugation et filtration à $0,45 \mu m$ a permis de caractériser sa composition. Les colloïdes naturels présents dans les eaux interstitielles de l'horizon A_1-A_2 sont enrichis en (Al, K, Ti, Si), ce qui suggère la présence de colloïdes argileux. La présence d'un taux de nitrates élevé, ainsi que d'un enrichissement important en carbone organique total sont les indices d'une présence importante de matière organique dans la phase colloïdale.

Tableau 22. Composition d'une eau de nappe enrichie en colloïdes au contact de l'horizon A1-A2, après séparation par filtration à 0,45 µm et centrifugation.

Nature	Composition générale (mg/l)			
	Al	Fe	K	Ti
Eau de nappe F19	< 0.03	0.22	1.5	< 0.01
Eau F19 + colloïdes naturels	1.59	0.32	3.2	0.123

	C.O.T	Silice	Nitrates	Résidu sec
Eau de nappe F19	2.6	12.4	< 0.1	117
Eau F19 + colloïdes naturels	29.5	22.4	2.4	202

La faible concentration en fer de la solution colloïdale montre une implication limitée des colloïdes d'oxyhydroxydes de Fe(III) dans la constitution de la phase colloïdale naturelle. Ceci s'explique par la présence de conditions géochimiques dans le podzol qui se situent dans le domaine des équilibres d'oxydo-réduction entre Fe(III) et Fe(II) (voir Stumm et Morgan, 1981). Divers couples Fe(III)/Fe(II) sont donnés dans la Figure 47. Les minéraux de Fe(II) sont, d'un point de vue thermodynamique, de puissants réducteurs. En particulier, le Fe(II) sorbé à la surface des oxydes de fer (couple $\equiv(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{s})} / \equiv(\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_2)\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{s})}$) et le Fe(II) complexé par des substances organiques (exemple : couple $\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}^- / \text{Fe}^{\text{II}}\text{EDTA}^{2-}$) présentent à pH 7 des potentiels de référence inférieurs à 400mV (voir Figure 47), et sont donc susceptibles de jouer un rôle de réducteur majeur au sein de l'horizon A1-A2 du podzol.

La fixation de Fe(II) à la surface des grains du sable est possible en présence d'acides humiques (Welch et Lico, 1998). Ce processus contribue à la rétention d'une partie du fer soluble dans l'horizon A1-A2. Dans les conditions hydromorphes du podzol sur le site (Barrot, 1994), l'état d'oxygénation du milieu est fonction de l'apport météorique d'eau riche en oxygène dissous, et de la température qui contrôle l'activité de réduction bactérienne. Dans les Landes de Gascogne, les conditions hivernales caractérisées par une pluviométrie importante (voir Figure 3) et des températures basses du sol (voire négatives dans les 15 premiers cm. Voir Annexe 6) sont favorables à une meilleure oxygénation des horizons superficiels du podzol par apport météorique et "gel" de l'activité bactérienne. Il serait donc possible d'observer ponctuellement des conditions favorables à la présence de Fe(III) dans les horizons superficiels du podzol. On n'observe pas d'oxyhydroxydes mixtes Fe(II)-Fe(III) verdâtres dans le sol (voir aussi dans Liger, 1996; Riou, 1999), ce qui laisse présager que la réoxydation du Fe(II) ne se produit pas dans l'horizon A, ou que si cette réoxydation est réalisée, c'est la chéluviation dirigée par les substances humiques qui assure la mobilité du fer dans le sol.

Dans les conditions d'acidité et de potentiel redox qui règnent dans les différents horizons du podzol des Landes, ainsi que dans la nappe superficielle, le fer se rencontre principalement sous forme réduite (voir Figure 48). Il peut être fortement solubilisé et migrer sous forme d'ions libres Fe^{2+} , ou sous forme complexée par des ligands organiques comme les acides humiques et fulviques. Des transferts d'oxygène dissous depuis la surface du sol consécutivement à l'infiltration d'eau de pluie ou de l'abaissement de la surface piézométrique peut provoquer une

réoxydation partielle et temporaire des composés ferreux réduits présents dans le sol (Sinke et al., 1998). Ce processus peut participer à l'évolution de l'aliotisation des horizons d'accumulation du podzol, en favorisant la précipitation d'oxyhydroxydes de Fe(III) au-dessus de la surface de la nappe, dans le domaine de transition entre zone oxique et zone anoxique.

Les potentiels redox assez faibles rencontrés dans les différents horizons du podzol ne favorisent pas la précipitation de colloïdes ferriques dans le sol en dehors des zones où l'oxygénation est potentiellement importante, où le potentiel redox plus oxydant peut entraîner une réoxydation très forte du fer et la précipitation d'oxyhydroxydes ferriques hautement réactifs (Karlton et al., 2000). Ces conditions particulières sont satisfaites dans les zones de battement de nappe, ainsi qu'en bordure des drains et des rivières (Duchaufour, 1991; Platel et Dubreuilh, 1991), où le drainage est bien réalisé et où les horizons spodiques sont périodiquement en contact avec les eaux de surface plus oxygénées que celles de la nappe. Les concrétions ferrugineuses de Fe(III) n'ont d'ailleurs été rencontrées que dans les sondages en bordure de drain ou dans les zones de rupture de pentes, zones où l'apport d'oxygène par les eaux de surface est important. Les concrétions ferrugineuses (garluches, Platel, 1992) représentent alors les stades précoces d'un processus d'aliotisation dans un podzol peu évolué à hydromorphie prononcée (Barrot, 1994; Casenave, 1970).

Ce sont donc les **acides d'origine organique qui jouent donc un rôle essentiel dans la constitution d'une phase colloïdale**, dont la source est située dans les horizons superficiels du sol sous l'influence des processus d'humification. Ces colloïdes humiques sont disponibles dans le sol pour des processus de transport, ou des processus d'immobilisation à la surface des solides.

L'acidité de l'horizon A1-A2 du podzol est favorable à la sorption des acides humiques sur la silice (Labonne-Wall et al., 1997) et la kaolinite (Kretzschmar et al., 1997b), d'autant plus importante que la force ionique du milieu est importante (Shen, 1999b). Dans le cas de grains de silice à faible cristallinité, la sorption des acides humiques et fulviques atteint un maximum de 75% vers pH 4 (Labonne-Wall et al., 1997), puis commence à décroître vers pH 5,5 pour atteindre le minimum de sorption (25%) à pH 8. La sorption de substances humiques entraîne la création d'un **film organique** qui enrobe la surface des grains du sable (Labonne-Wall et al., 1997). Cet enrobage peut masquer totalement la surface des grains du sable même en pH acide, et les propriétés de réactivité des surfaces recouvertes sont alors considérablement modifiées (Benes et al., 1998a; Murphy et al., 1992). Toutefois, l'enrobage des grains est un processus limité. L'augmentation de la teneur en matière organique totale du sol, inhibe le développement de l'enrobage, probablement à cause de la saturation des sites de surface des grains (Shen, 1999a).

Les observations réalisées en microscopie électronique sur le sable de l'horizon A1-A2 ont permis de confirmer la présence couplée d'argiles et de matière organique dans un film qui enrobe sur tout ou partie de la surface des grains de quartz et de feldspath (voir Figure 46). Bien que l'humification très faible de la partie haute du profil podzolique limite fortement la formation de complexes argilo-humiques stables dans l'horizon A1 (Duchaufour, 1991), ce processus de sorption est capable d'expliquer la formation des **agrégats de quartz très fins associés à des argiles et des substances humiques** (voir diffractogramme C, Figure 11), dont la taille est comprise entre 0,45 et 10 µm, qui représentent près de 5% de la masse totale du sable.

Dans les horizons d'accumulation Bh et Bs, les conditions d'acidité du milieu sont favorables à la sorption des substances humiques à la surface des grains de quartz ou d'argile. La

présence d'argiles dans le sol élargit d'ailleurs l'efficacité de la sorption des acides humiques sur le sol aux pH plus neutres (pH = 5 à 6) (Shen, 1999b). De même, la présence d'oxyhydroxydes (Fe, Al) favorise la sorption des AH dans le sol aux pH 6-7 (Shen, 1999a), en particulier sur les argiles (Abdelouas et al., 1998b; Shen, 1999b) ou les oxydes de fer (Murphy et al., 1992).

Dans l'horizon B, une séparation des composés organiques s'opère (Duchaufour, 1991) : les acides humiques s'accumulent dans Bh, tandis que les composés organiques de l'horizon Bs sont de la taille de petites molécules (< 1kD) (Riise et al., 2000), plus proches d'acides fulviques.

La **cimentation des grains** qui assure l'**induration des horizons spodiques** est donc vraisemblablement de nature humique et argileuse dans Bh, et fulvique et ferrique dans les horizons Bs, surtout dans les zones les plus oxiques, avec une contribution probablement plus faible des substances humiques à l'enrobage des grains de sable que dans l'horizon A.

La sorption des substances humiques à la surface des grains du sol est un processus important dans un sable naturel, et il contribue à la fixation des complexes organiques dans le sol. Les substances humiques ont de plus un rôle de **complexe intermédiaire** qui **favorise également l'immobilisation des métaux dans le sol**, dans la mesure où les colloïdes humiques sont eux-mêmes immobiles.

Malgré des conditions géochimiques favorables à la rétention, l'immobilisation de la matière organique est limitée dans les horizons du podzol. Les profils de concentration en COT réalisés dans le sol montrent même un appauvrissement progressif en matière organique des horizons du sol en profondeur, la teneur en carbone organique, qui présente un maximum en surface du sol, diminue progressivement vers une valeur minimum dans l'horizon au contact de la nappe phréatique (Thurman, 1985).

Cet appauvrissement est bien sûr compatible avec le fonctionnement du podzol, car les processus de complexolyse qui se déroulent dans les horizons de lessivage impliquent l'existence d'un processus capable d'assurer le transport des complexes organo-métalliques vers les horizons d'accumulation.

Dans les horizons spodiques, les profils que nous avons réalisés (voir Annexe 1), montrent des teneurs en carbone organique total (COT) très faibles qui varient entre 0,25 et 0,15%. L'absence d'accumulation organique marquée dans les horizons spodiques plaide pour l'existence d'un processus qui mobilise de façon importante les colloïdes naturels humiques depuis les horizons d'accumulation vers la nappe.

On va donc chercher à identifier les processus capables d'assurer la mobilisation des substances humiques colloïdales dans le milieu naturel.

333. LE TRANSPORT DES COLLOÏDES HUMIQUES EN COLONNE

Les transports de colloïdes naturels isolés à partir des eaux et du sol du site, ainsi que de colloïdes d'acide humique synthétique du commerce ont été étudiés à débit constant, dans des colonnes saturées d'eau de sable lessivé et de sable total provenant de l'horizon A1-A2 du podzol.

La colloïdes humiques sont détectés en sortie de colonne par fluorescence U.V. (voir chap.323, p.93). La concentration relative en substances humiques est exprimée (sauf indication contraire) en référence à la fluorescence de l'effluent à l'équilibre avec la colonne, avant l'injection du traceur.

3331. Transport en régime permanent saturé d'eau, en fond géochimique constant

- Résultats sur le sable lessivé

Les courbes de percée présentées Figure 49 donnent la réponse d'une colonne de sable lessivé à une injection impulsion d'eau de nappe enrichie en colloïdes humiques synthétiques et naturels.

En l'absence de complexe absorbant et d'enrobage des grains du sable (sable lessivé), les colloïdes naturels et les colloïdes humiques synthétiques montrent un comportement identique, caractérisé par des courbes de percée qui ne présentent pas de différences majeures avec celle de l'eau tritiée. Il n'y a donc pas d'interactions significatives des colloïdes avec la matrice siliceuse.

Les essais de transport ont été réalisés à pH = 6 dans le cas des acides humiques synthétiques Fluka, et à pH = 4,7 dans le cas des colloïdes naturels (solution tamponnée par les substances humiques). Pour un pH proche de 4, la sorption des acides humiques est maximale sur la silice amorphe (Labonne-Wall et al., 1997) et des sols silteux (Shen, 1999b). Pour un pH proche de 6, la sorption est minimale sur la silice (Labonne-Wall et al., 1997; Shen, 1999a). S'il paraît normal d'observer un transport non réactif des acides humiques à pH 6, en revanche l'absence de retard des acides humiques sur le traceur en pH acide demande quelque explication. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer l'absence de retard dans le transport des colloïdes naturels dans le sable lessivé en pH acide :

- la vitesse assez élevée de l'écoulement (3,7 cm/h) peut introduire un **biais cinétique**, si les réactions de sorption des acides humiques sur le quartz sont lentes.

- la **sorption des acides humiques sur des argiles** en pH acide (Benes et al., 1998a; Shen, 1999b) peut altérer la sorption des acides humiques sur le quartz, jusqu'à l'inhiber complètement si les argiles sont mobiles et n'interagissent pas avec le sable, du fait de la formation de complexes colloïdaux AH-argiles très stables et peu chargés (Kretzschmar et al., 1997b). Le point isoélectrique d'une solution colloïdale de kaolinite étant proche de 4,8 (Kretzschmar et al., 1997b), il est possible que la faible charge de surface des argiles en pH acide ne favorise pas les interactions électrostatiques avec la surface négativement chargée de la silice.

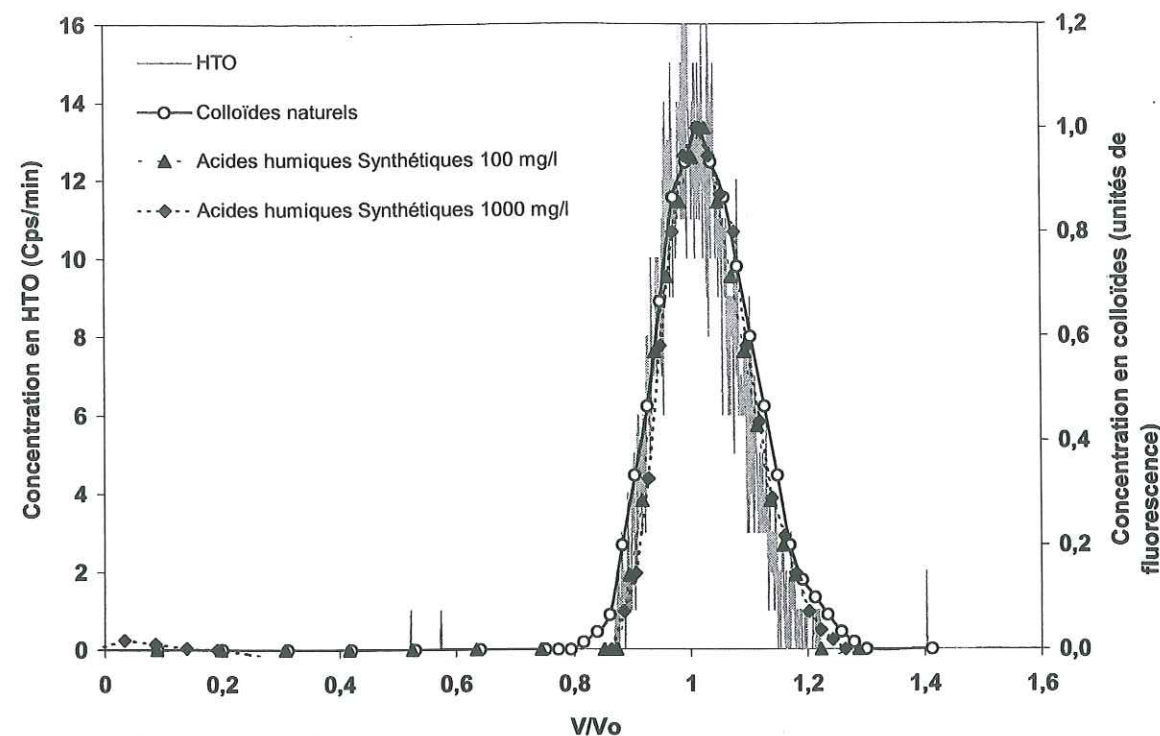


Figure 49. Courbes de percée de colloïdes naturels et de colloïdes d'acides humiques Fluka (100 et 1000 mg/l) dans le sable A1-A2 lessivé saturé, en fond géochimique constant (eau de nappe F19, Force Ionique $I = 10^{-3}M$, $pH = 6,5$), en comparaison avec un traceur idéal du milieu (eau tritiée (HTO), 10 kBq/ml).

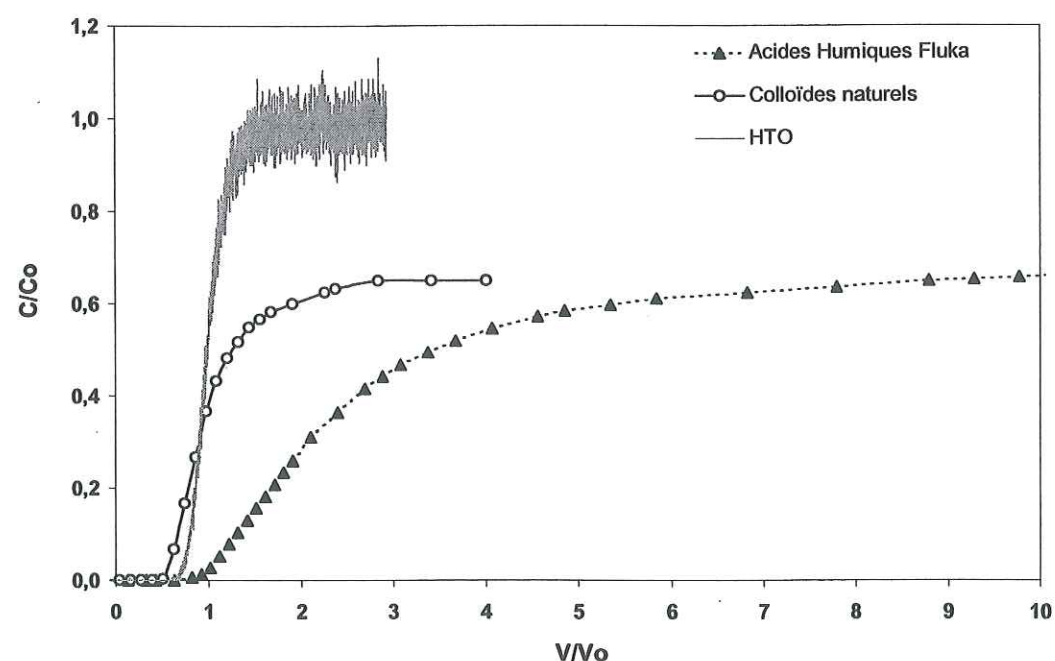


Figure 50. Courbes de percée de colloïdes naturels et de colloïdes d'acides humiques Fluka (100mg/l) dans le sable A1-A2 total saturé, en fond géochimique constant (eau de nappe F19, $I = 10^{-3}M$, $pH = 6,5$), en comparaison avec un traceur idéal du milieu (eau tritiée (HTO), 1 kBq/ml). Le milieu est tamponné à $pH 4$ par la présence d'acides humiques naturels dans le sable.

La restitution des colloïdes naturels s'amorce légèrement plus tôt que celle de l'eau tritiée ou des colloïdes humiques synthétiques, et montrent une traînée significative en fin de restitution. Ces caractères sont propres au transport de colloïdes, et en particulier des colloïdes naturels, car il ne s'exprime pas sur la courbe de percée du traceur.

La percée précoce des colloïdes par rapport au traceur a été observée dans d'autres études (Harmand, 1996), et s'explique par un phénomène de *chromatographie hydrodynamique* (Small, 1974) :

- l'augmentation de la taille d'un colloïde peut favoriser son *exclusion stérique*, c'est à dire que les colloïdes de plus grande taille n'ont pas accès aux pores de plus petite taille,
- de même, les colloïdes les plus gros n'échantillonnent pas l'ensemble des vitesses du fluide porteur, en particulier les vitesses les plus faibles dans la couche limite de l'écoulement située à la surface des grains. Les courbes de percée des acides humiques synthétiques ne montrent pas de différences, quelle que soit la concentration en acides humiques injectée (100 et 1000 mg/l).

La traînée prononcée en fin de restitution exprime typiquement une "rétention retardée" des colloïdes (Harmand, 1996; Lührmann et Noseck, 1998). Il s'agit d'un *effet cinétique* (van der Lee, 1997) qui résulte de la compétition de plusieurs mécanismes qui interagissent lors du transport des colloïdes dans la matrice, chacun ayant une cinétique propre (van der Lee, 1997) :

- cinétique de rétention des colloïdes sur la matrice (quel que soit le mécanisme de rétention invoqué : sorption ou filtration)
- cinétique d'écoulement
- cinétique d'ajustement des charges surfaciques
- cinétique du mouvement Brownien, qui favorise les collisions.

L'ensemble de ces processus étant étroitement liés à la taille des colloïdes (van der Lee, 1997) ces effets cinétiques expriment généralement la capacité du milieu à filtrer une partie des colloïdes (généralement les plus gros), mais sans toutefois les retenir de façon irréversible.

Les différences que l'on observe entre les courbes de percée des colloïdes humiques synthétiques et naturels s'expliquent par le fait qu'on est en présence de deux populations de colloïdes totalement différents tant par la nature (acides humiques/fulviques et argiles) que par leur distribution granulométrique. En particulier, les phénomènes d'exclusion et de filtration n'intéresse que les colloïdes naturels. Il est donc possible que ceux-ci aient une taille plus importante que les colloïdes synthétiques.

A la fin de chaque essai de transport, on réalise un lessivage du sable à l'eau distillée pour provoquer la restitution de substances humiques éventuellement retenues dans la colonne, grâce à la chute de force ionique ainsi créée. Aucune restitution d'acides humiques n'a été observée dans chacun des essais.

- Résultats sur le sable total

Les injections sont réalisées en fonction échelon. Les courbes de percée présentées Figure 50 donnent la réponse d'une colonne de sable total à une injection échelon d'eau de nappe enrichie en colloïdes humiques naturels et synthétiques.

Cette expérience met en évidence le rôle joué par le complexe absorbant et l'enrobage argilo-humique des grains de sable dans la rétention des acides humiques dans les sols.

En effet, si les colloïdes naturels migrent à la même vitesse que l'eau avec les mêmes caractères de sortie anticipée et de traînée cinétique que dans le cas précédent, les colloïdes d'acides humiques Fluka interagissent avec le sable, ce qui se traduit par un facteur de retard d'environ 2 par rapport au traceur idéal.

De plus, les colloïdes naturels comme les acides humiques synthétiques montrent une concentration maximale restituée qui ne dépasse pas 60% de la valeur de la concentration injectée (rapport $C_{max}/C_o = 0,6$, voir Figure 50). Trois hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette observation :

i/ une **altération des propriétés de fluorescence** des acides humiques lors du passage dans le sable total. En effet la présence de cations sorbés sur les acides humiques peut engendrer la formation de complexes peu ou pas fluorescents (Lesourd-Moulin, 1985). Si l'on considère les résultats reportés dans la Figure 53, le passage d'une eau de nappe à travers une colonne de sable total s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de fluorescence dans l'effluent, par rapport à l'éluant en raison du lessivage des substances humiques présentes dans le sable. La circulation de l'eau de nappe dans la colonne n'engendre donc pas, a priori, d'inhibition de fluorescence.

ii/ une **déposition des colloïdes d'acide humique** dans la matrice sableuse, par filtration ou rétention.

a- La **sorption des acides humiques sur la surface des grains de sable** est un premier moyen de réalisation de la filtration. Cette hypothèse semble favorable, car on a montré l'existence de processus de sorption pour les acides humiques en pH acide (voir ci-dessus). De plus, en présence d'un enrobage sur les grains du sable, la présence d'argile contribue à accroître la sorption des acides humiques sur la matrice sableuse, qui serait autrement limitée (Shen, 1999b). Ce processus peut donc expliquer le transport retardé des acides humiques synthétiques sur la matrice sableuse. En ce qui concerne les colloïdes naturels, leur sorption sur les grains du sable, via le recouvrement argilo-humique des surfaces se réaliserait sans retard apparent. Ce phénomène a déjà été décrit dans le cas de l'iode dans une colonne de sable naturel (Randall et al., 1994) et a été interprété comme la sorption irréversible d'une partie de l'iode sur les constituants de la matrice sableuse. L'hypothèse d'une sorption favorisée par le recouvrement argilo-humique des grains de quartz est donc très vraisemblable, et explique la restitution partielle des acides humiques. Ces résultats sont en contradiction avec les observations réalisées dans certains sols (Shen, 1999b), pour des matrices (sols sableux, argileux ou organiques) et des matières organiques de nature différente. Mais il a été montré que la nature de la matière organique a un grand rôle dans les processus de sorption (Nagao et al., 1998). Les résultats de la présente étude et de celle de Shen (1999b) ne sont donc pas incompatibles.

A noter que l'enrobage des argiles par des acides humiques provoque l'inversion de leur charge de surface (Kretzschmar et al., 1997a). Un tel processus a été reconnu comme favorisant la mobilité des argiles dans les sols en diminuant leur coagulation surtout en pH acide (pH ~ 4) (Kretzschmar et al., 1998).

b- Les **processus de filtration propres au transport des colloïdes** contribuent également à la rétention des acides humiques dans le sable des Landes. Les processus de constriction, ou de sédimentation (voir Figure 27) sont proportionnels à l'état de charge de la matrice poreuse (Seta et Karathanasis, 1997), et à la taille des colloïdes (donc à la force ionique du milieu) (van der Lee, 1997). L'augmentation de la force ionique du milieu se traduit par une augmentation du retard des colloïdes lors de leur transport dans la matrice poreuse (Harmand, 1996), ou par une restitution partielle ($C/C_o < 1$, voir Figure 50) sans modification de la valeur du retard (Saiers et Hornberger, 1999). Dans le cas de colloïdes de kaolinite au sein d'une matrice quartzreuse, une rétention faible, mais irréversible, est observée sans retard apparent (Saiers et Hornberger, 1996). Lorsque la force ionique augmente, le temps de transfert de la kaolinite ne change pas mais sa rétention dans le quartz par filtration augmente (diminution du rapport C_{max}/C_o). A 0,1M, la totalité de la kaolinite est retenue par des processus de filtration (Saiers et Hornberger, 1996; Saiers et Hornberger, 1999). Dans le cas de substances humiques, des complications supplémentaires apparaissent en fonction du type de substance considérée et de la taille des polymères (Nagao et al., 1998). Dans le cas de la présente étude, le transport des colloïdes naturels s'est avéré fortement dépendant de la force ionique du milieu. La mesure de la conductivité électrique spécifique des solutions est représentative de la force ionique du milieu. Les conductivités des solutions d'eau de nappe seule, d'eau de nappe enrichie en colloïdes naturels ou synthétiques sont données dans l'Annexe 4 et le Tableau 5. L'eau interstitielle à l'équilibre avec le sable humifère de l'horizon A1-A2 a une conductivité spécifique de 0,12 mS/cm. Lors de l'injection des substances humiques naturelles, la conductivité de l'éluant varie entre 0,082 et 0,11 mS/cm. On ne provoque pas ainsi de saut important de force ionique dans le milieu. Par contre, la conductivité spécifique de la solution d'injection dopée en acides humiques synthétiques Fluka est égale à 0,045 mS/cm. A leur arrivée dans la colonne de sable, les colloïdes d'acides humiques synthétiques rencontrent un milieu plus salin, et le retard observé est alors expliqué par l'augmentation de la force ionique du milieu. Les courbes de percées obtenues sur le sable des Landes (voir Figure 50) sont alors très comparables aux résultats obtenus sur le transport de colloïdes de latex dans une matrice sableuse (voir Figure 51).

Il est impossible de dire laquelle de l'hypothèse de sorption ou de l'hypothèse de filtration par condensation des chaînes de colloïdes est le processus dominant, car leurs effets sont convergents et contribuent fortement à augmenter la déposition des substances humiques dans le sable humifère.

La restitution limitée des colloïdes naturels ($C/C_o \text{ max. } \sim 0,65$) indique donc qu'en fond géochimique constant, une partie des colloïdes est déposée de façon irréversible sur la matrice sableuse.

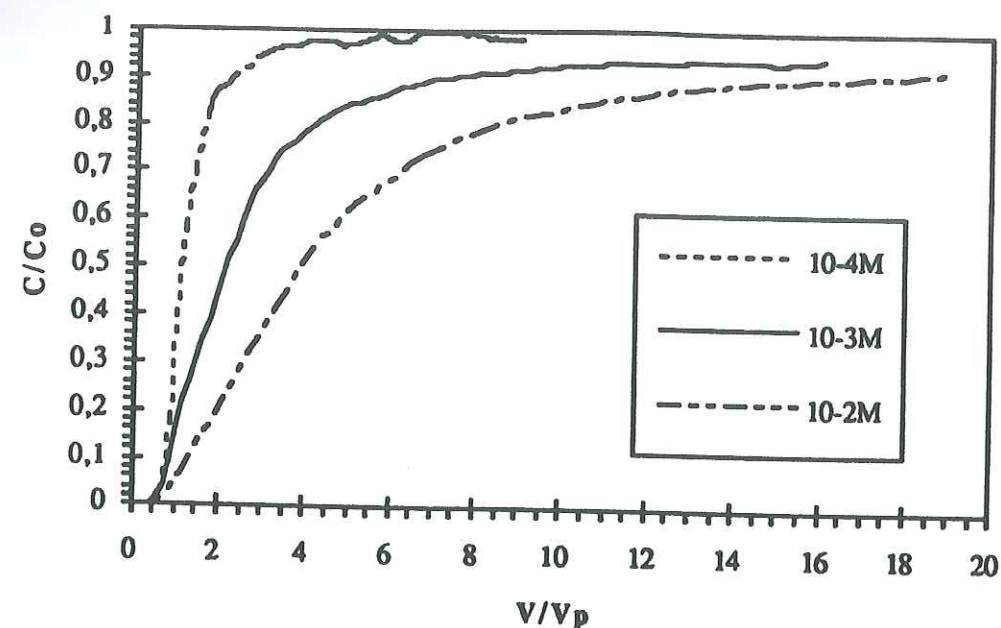


Figure 51. Courbes d'élution d'une suspension de particules de latex ($0.21 \mu\text{m}$ - 100mg/l) dans le sable d'Entraigues, en fonction de la force ionique (de $<10^{-5}$ à 10^{-2}M), d'après (Harmand, 1996). L'augmentation de la force ionique de l'éluant se traduit par l'augmentation du retard des colloïdes, avec un effet cinétique plus prononcé marqué par la "queue" de la courbe de percée (voir van der Lee, 1997).

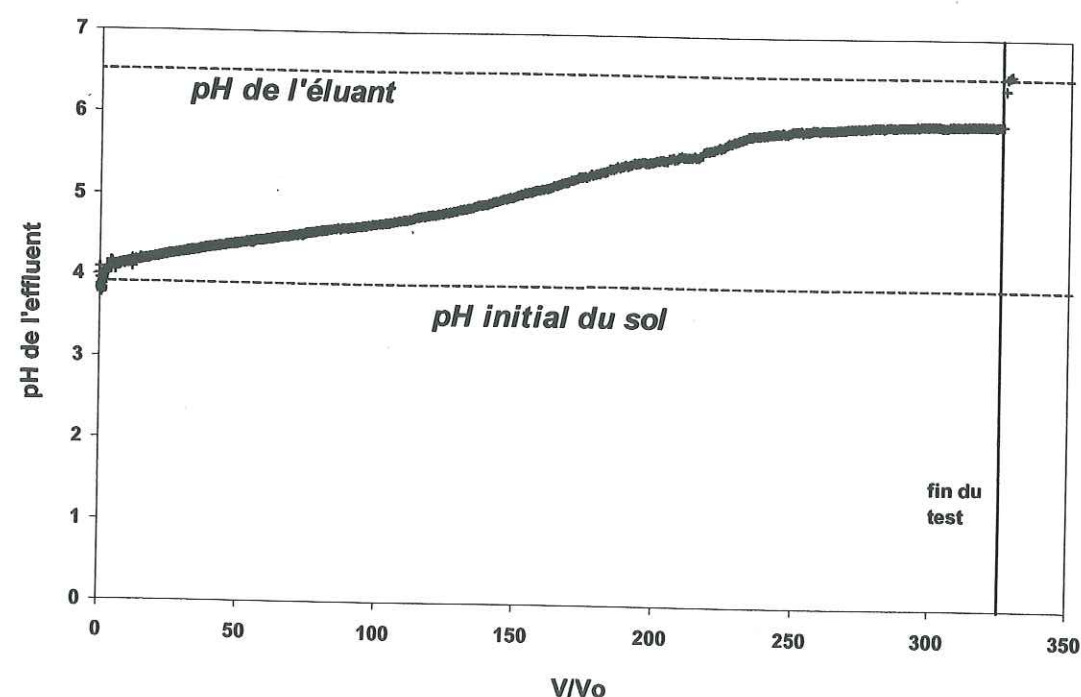


Figure 52. Evolution du pH en sortie d'une colonne de sable total A1-A2 en fonction du nombre de renouvellements du volume d'eau V_0 dans la colonne, par lessivage des substances humiques sorbées à la surface des grains.

3332. Transport en régime permanent saturé d'eau, avec perturbation du fond géochimique

- Lessivage continu du sable humifère A1-A2

La circulation d'une eau de nappe de pH neutre ($\text{pH} = 6,5$) dans le sable de l'horizon A1-A2 ($\text{pH} = 4$) entraîne un lessivage des substances humiques, comme le montre l'augmentation en fonction du temps du pH de l'effluent depuis une valeur acide jusqu'à une valeur plus neutre, à l'équilibre avec l'éluant (Figure 52).

Ce lessivage correspond à la **désorption des substances organiques** fixées à surface des grains de sable ou présents dans les agrégats argileux (Kennedy et al., 1996).

Le pH se stabilise à sa valeur maximale après plus de 300 renouvellements du volume d'eau V_0 présent dans la colonne. On voit que pour des essais inférieurs où V/V_0 est inférieur à 50, on ne perd qu'une demi-unité de pH, on peut alors considérer la variation d'acidité du milieu comme suffisamment faible pour ne pas perturber le système chimique.

- Influence des variations de force ionique du milieu sur la stabilité des colloïdes retenus dans le sable des Landes

Les essais sont réalisés à débit constant, sur le sable total de l'horizon A1-A2. Ils se composent d'une phase de pré-circulation d'eau de nappe (phase 1), suivie par cinq injections successives de plusieurs solutions de salinité variable (phases 2-5). La concentration en substances humiques de l'effluent en sortie de colonne en réponse à ces perturbations de force ionique est contrôlée par fluorescence UV. Dans l'essai représenté dans la Figure 53, la référence du "blanc" de fluorescence est prise comme la fluorescence de l'éluant, c'est à dire de l'eau de nappe avant son injection dans la colonne. Dans les autres essais (Figure 54 et Figure 56), la référence de fluorescence est prise sur l'effluent avant injection du traceur.

Etape 1 :

La mise en circulation de la colonne avec de l'eau de nappe ($I=10^{-3}\text{M}$) (étape 1) amorce le lessivage continu des substances humiques du sable. L'effluent se caractérise alors par une fluorescence supérieure à celle de l'éluant.

Etapes 2 et 4:

L'injection d'eau de nappe saline ($I=10^{-2}\text{M}$) provoque une baisse importante du signal relatif de fluorescence des substances humiques, durant le premier renouvellement du volume poral. Les colloïdes humiques de l'eau de nappe sont retenus dans la colonne, et le lessivage des substances humiques depuis le sable est inhibé.

Etapes 3 et 5 :

L'injection d'eau de nappe ($I=10^{-3}\text{M}$) ou d'eau distillée ($I<10^{-5}\text{M}$) consécutivement à de l'eau saline fait chuter la force ionique du milieu. On observe un relargage massif et rapide de substances humiques à la vitesse du traceur, avec un pic de restitution fortement asymétrique.

Ces essais de perturbation montrent bien l'extrême dépendance du transport des colloïdes naturels vis-à-vis des variations de la force ionique du milieu. Les variations de force ionique provoquent respectivement, selon leur sens croissant ou décroissant, une condensation (*floculation*) ou une décondensation (*défloculation*) des agrégats colloïdaux. La décondensation des colloïdes conduit à la remise en suspension d'entités de taille plus réduite, dont la migration est alors facilitée (Noack et al., 2000).

Nous avons observé la remise en suspension de colloïdes d'acide humique synthétiques après leur injection et leur déposition dans une colonne de sable des Landes (voir Figure 54).

L'effet de la décondensation et de la désorption des colloïdes synthétiques déposés dans la colonne de sable se manifeste en particulier par l'apparition d'un pic de surconcentration très caractéristique (voir Figure 55) et le pic à $V/V_0=13$, sur la Figure 54, lors du rinçage de la colonne après la phase d'injection, puis par une remobilisation massive lors de la phase de lessivage. Dans les deux cas, la réponse de la colonne à une injection échelon d'eau de nappe ou d'eau distillée est un pic de restitution asymétrique, et non une fonction classique "en S" (voir Figure 23) classiquement observée lors d'injections échelon. Cette transformation d'un signal continu en un signal impulsion signifie que le processus de décondensation des colloïdes est localisé au front de force ionique. Les processus de transport liés aux perturbations des propriétés géochimiques du milieu se manifestent donc par un effet de front très marqué, comme il a déjà été montré dans les cas des fronts redox (Hofmann, 1999).

L'observation d'une traînée cinétique prononcée en fin de restitution signifie que la population des colloïdes issue de la décondensation n'est pas monodisperse. La traînée cinétique correspond alors à une séparation chromatographique des colloïdes les plus petits, qui sortent en premier, et des colloïdes les plus gros plus ralentis dans la matrice poreuse.

On peut signaler la ressemblance très marquée entre les résultats présentés dans cette étude et ceux présentés par McDowell-Boyer (1992), dans le cas d'essais en colonne avec remobilisation des colloïdes par injection de solution à faible force ionique avec des protocoles expérimentaux très proches de ceux de cette étude.

L'influence de la salinité de la solution d'injection sur le transport des colloïdes naturels, ainsi que sur la stabilité des colloïdes du complexe argilo-humique du sable des Landes, a été étudié en procédant à des injections de solutions de force ionique et de concentrations en colloïdes naturels variables. Le détail des propriétés de ces solutions d'injection est donné dans le Tableau 23.

La Figure 56 montre les courbes de percée des colloïdes naturels associées à l'injection des différentes solutions décrites ci-dessus. Les essais comprennent une première phase d'injection (phase 1), suivie directement d'une phase de lessivage par injection d'eau distillée (Phase 2, sol. A).

L'injection d'une eau de nappe dopée en colloïdes (Sol. E) entraîne une percée des colloïdes naturels à la vitesse du traceur (voir Figure 50).

La baisse brutale de force ionique entraînée dans le sable humifère par l'injection d'eau distillée provoque dans tous les cas une restitution de colloïdes humiques à la vitesse du traceur. Le niveau de salinité antérieur de l'éluant ne semble pas avoir d'effet sur la vitesse de restitution dans la phase de lessivage, mais la quantité de substances humiques remobilisées semble plus important si le milieu n'a pas été perturbé auparavant par l'injection d'une eau très saline.

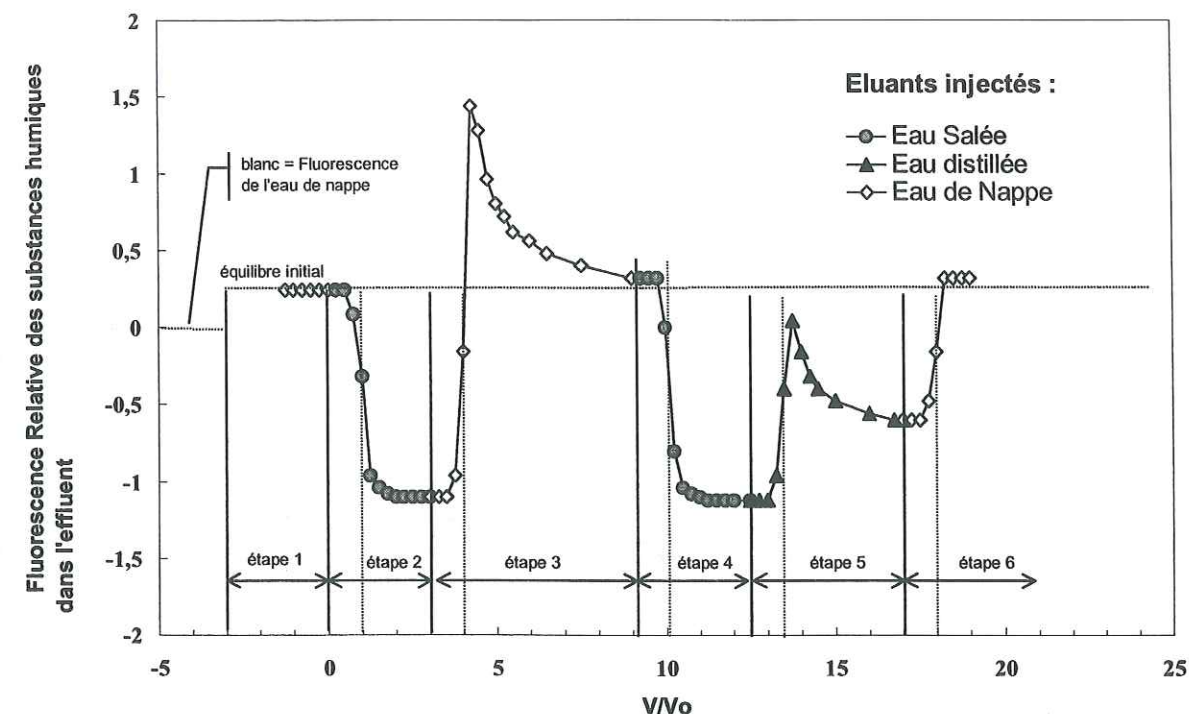


Figure 53. Effet de la variation de force ionique sur la restitution de colloïdes de substances humiques naturelles dans le sable de l'horizon A1-A2 lors de brusques variations de la force ionique de l'éluant.

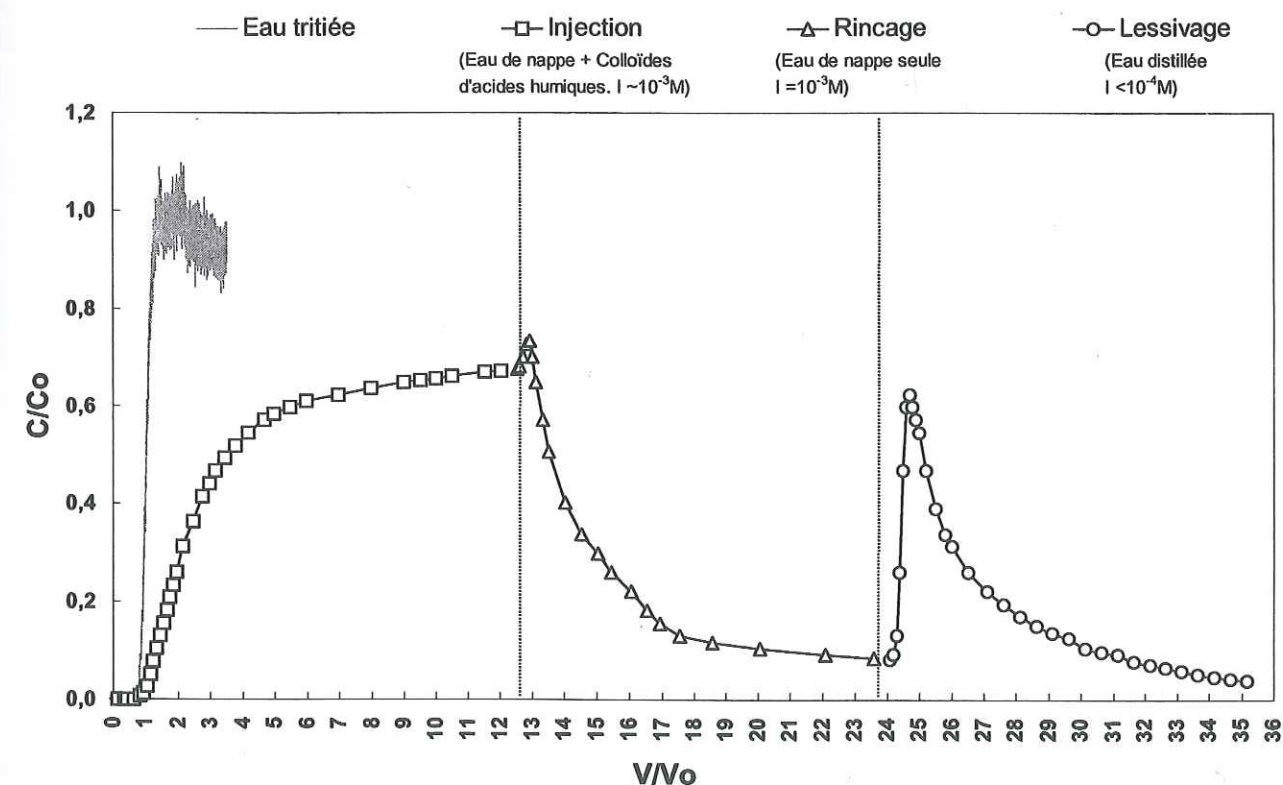


Figure 54. Transport d'acides humiques synthétiques (100mg/l) dans une colonne de sable de l'horizon A1-A2. Le rinçage de la colonne par de l'eau de nappe sans colloïdes et le lessivage à l'eau distillée provoquent tous les deux un relargage de substances humiques depuis la colonne, proportionnel à la chute de force ionique.

Tableau 23. Propriétés et composition des différentes solutions d'injection utilisées dans les essais de transport de colloïdes naturels en colonne.

Solution	Nature du fond géochimique	Composition	pH	Conductivité spécifique mS/cm	Force ionique I (mol/l)
fond géoch.	Eau de nappe F19	-	6.5	0.08	5.10^{-4} à 10^{-3}
A	Eau distillée	HTO seul	5.2	0.002	$< 10^{-5}$
B	Eau distillée saline	HTO + NaCl (0,01M)	5.2	0.435	10^{-2}
C	Eau F19 saline	HTO + NaCl (0,01 M)	6,5	0.435	10^{-2}
D	Eau F19 saline	Colloïdes naturels, HTO, NaCl (0,01M)	4.7	0.435	10^{-2}
E	Eau F19	Colloïdes naturels, HTO	4.7	0.082 à 0.11	10^{-3}

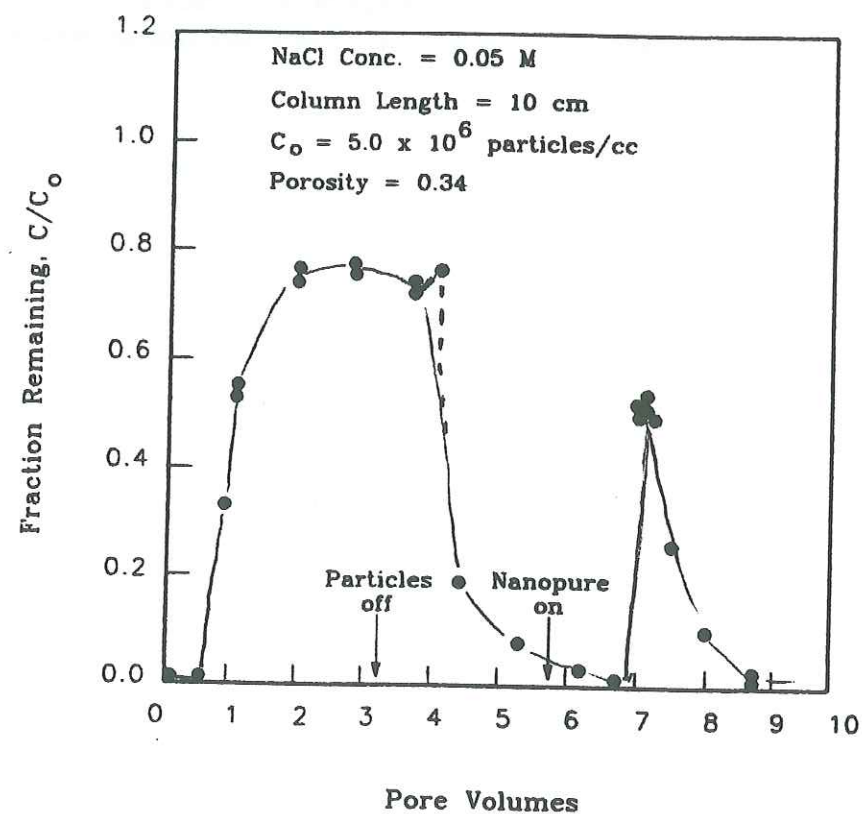


Figure 55. Courbe de percée de colloïdes de latex dans une matrice sableuse, avec une mobilisation marquée des colloïdes suite à l'injection d'eau pure à faible force ionique dans la colonne, d'après McDowell-Boyer (1992).

Lorsque la force ionique de l'éluant augmente (Sol B, C, D), on observe une baisse rapide de la fluorescence de l'effluent correspondant à la déposition des colloïdes dans la colonne. Dans le cas d'une solution contenant des substances humiques (sol. D), on observe une percée retardée des colloïdes naturels. **La condensation des colloïdes en milieu salin, favorise la déposition des colloïdes dans la matrice poreuse par filtration et augmente le retard des colloïdes par rapport au traceur.**

L'ensemble de ces résultats est tout à fait cohérents avec ceux obtenus dans d'autres travaux sur le transport de colloïdes dans une matrice sableuse (Harmand, 1996; McDowell-Boyer, 1992; van der Lee, 1997). Ces observations ont été expliquées par le rôle d'obstruction à la circulation des colloïdes en suspension que jouent les colloïdes déjà fixés sur les surfaces du solide (Saiers et Hornberger, 1994). La déposition des colloïdes dans la matrice sableuse est donc favorisée lorsque les surface du solide sont déjà recouvertes par un film de colloïdes, comme nous l'avons également remarqué dans cette étude (voir Figure 49 et Figure 50), ce qui montre le rôle important de l'enrobage argilo-humique des grains et du complexe absorbant dans les modalités de transport des colloïdes humiques à travers un sol naturel.

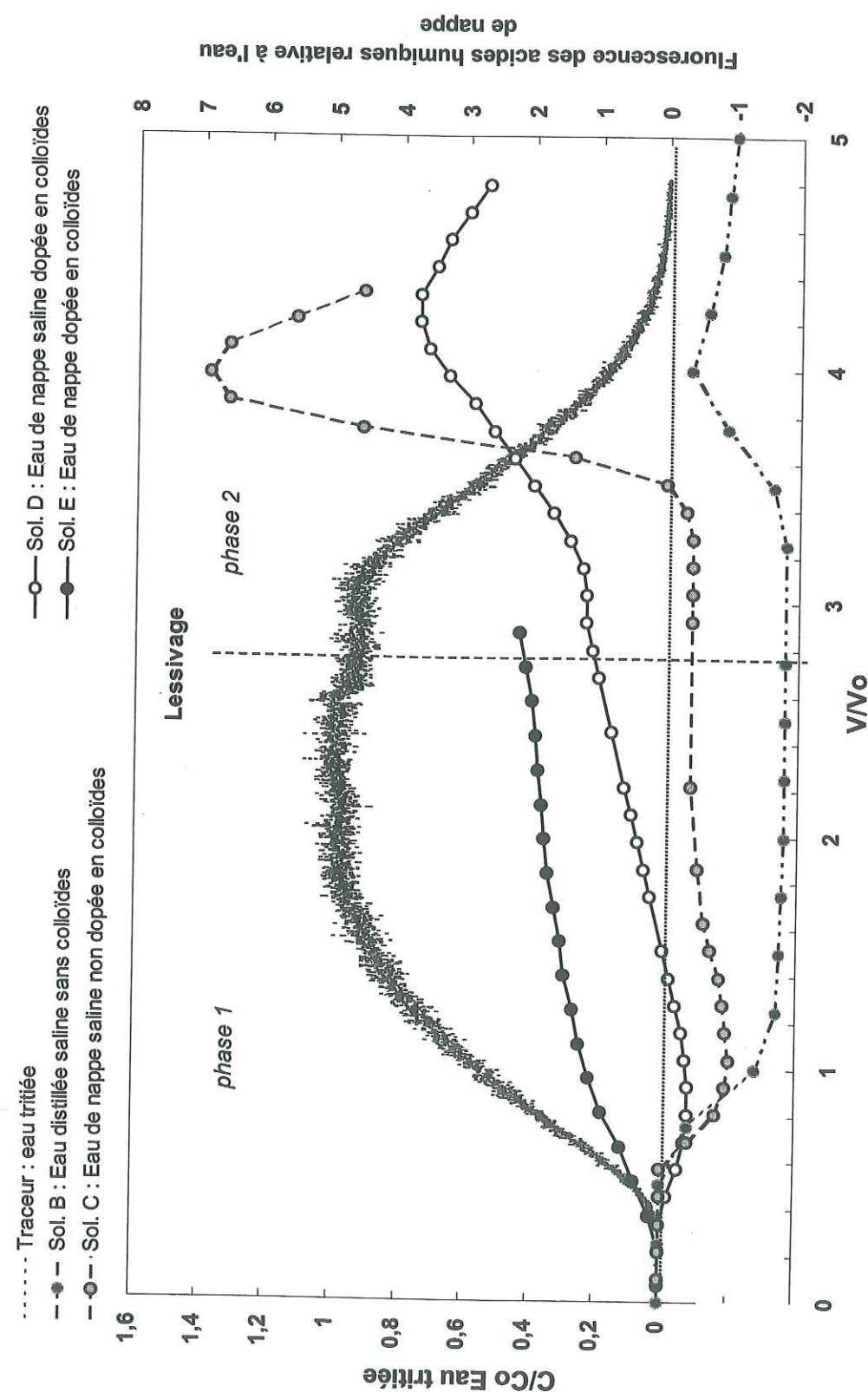


Figure 56. Effet de la salinité et de la concentration en colloïdes sur le transport et la stabilité des colloïdes naturels dans le sable des Landes. Le zéro relatif de fluorescence des colloïdes humiques est attribué à l'intensité de fluorescence de l'effluent avant injection.

34. DISCUSSION

341. L'INFLUENCE DES TRANSFERTS TRANSITOIRES D'EAU SUR LA PERTURBATION DE LA GÉOCHIMIE D'UN MILIEU NATUREL

La caractérisation géochimique du podzol des Landes a permis de mettre en évidence la grande homogénéité de composition en éléments majeurs des eaux des divers réservoirs (sol, nappe, drains), homogénéité qui a déjà été citée par d'autres auteurs (Barrot, 1994; Valéro, 1996), et interprétée dans le sens d'une connexion totale des différents réservoirs d'eaux superficiels et souterrains (Barrot, 1994). Toutefois, on observe également la stratification d'acidité et de potentiel redox du milieu depuis la surface du sol jusqu'à la nappe phréatique. Cette stratification, qui existe dans la majorité des types de sols rencontrés dans la nature (Duchaufour, 1991), s'exprime par l'existence de trois pôles géochimiques majeurs pour le cas particulier du podzol des Landes :

- 1- L'horizon superficiel A1-A2, acide et tamponné par les équilibres de dénitrification et de réduction des nitrates
- 2- L'horizon C et la nappe superficielle, d'acidité plus réduite (proche de la neutralité mais anoxique et réducteur
- 3- Les eaux du réseau de surface (mares et drain), neutres et assez bien oxygénées.

Les principales propriétés chimiques de chaque pôle sont résumées dans le Tableau 24.

Tableau 24. Valeurs du pH et du potentiel redox dans les trois pôles géochimiques utilisés pour la détermination de la spéciation de l'uranium

Pôle géochimique	Eaux de surface (drains, mares)	Eaux de la nappe superficielle	Eaux interstitielles du sol (horizon A)
Conditions	oxiques	anoxiques	plus ou moins oxygénées
pH moyen	7 ± 1.5	6 ± 1	4 ± 1
Eh moyen (mV)	350 ± 50	0 ± 50	300 ± 50

La Figure 57 permet de situer la position des trois pôles géochimique du milieu naturel landais dans un espace Eh-pH. Les mouvements de l'eau dans le sol sont de nature variés, et résultent en un large éventail de trajectoires géochimiques possibles pour l'eau lors des divers processus hydrologiques comme le drainage, l'infiltration ou les battements de nappe.

La conséquence principale de ces transferts d'eau, est de provoquer l'apparition de connexions entre ces différents pôles géochimiques, et donc créer des mélanges entre les eaux des

différents réservoirs que sont la zone insaturée, la nappe phréatique et le réseau de surface. Le degré de connexion entre les différents réservoirs d'un sol ou d'un bassin versant est souvent fonction de l'état de mise en charge des aquifères (Riou, 1999). Sur le site des Landes, le mélange géochimique s'effectue entre deux pôles : le sable de surface et la nappe superficielle. En période de crue, la mise en fonctionnement du réseau de drainage provoque l'apparition du troisième pôle de mélange. Les épisodes de crue augmentent donc la complexité du système géochimique.

- conséquences de l'infiltration des eaux de pluie sur la géochimie du sol

L'infiltration des lames d'eau est un phénomène ponctuel, consécutifs aux épisodes pluvieux les plus importants. La lame d'eau infiltrée se propage très rapidement dans la partie supérieure de la zone insaturée (entre 0,1 et 1 m/j), en fonction de l'intensité de la pluie. L'eau de pluie possède une force ionique réduite et une acidité moyenne due aux équilibres acido-basiques avec le CO_2 atmosphérique. Ces propriétés sont très différentes de celles des eaux interstitielles du sol. L'arrivée d'une eau de pluie à la surface du sol provoque donc la perturbation de la géochimie des horizons superficiels du sol.

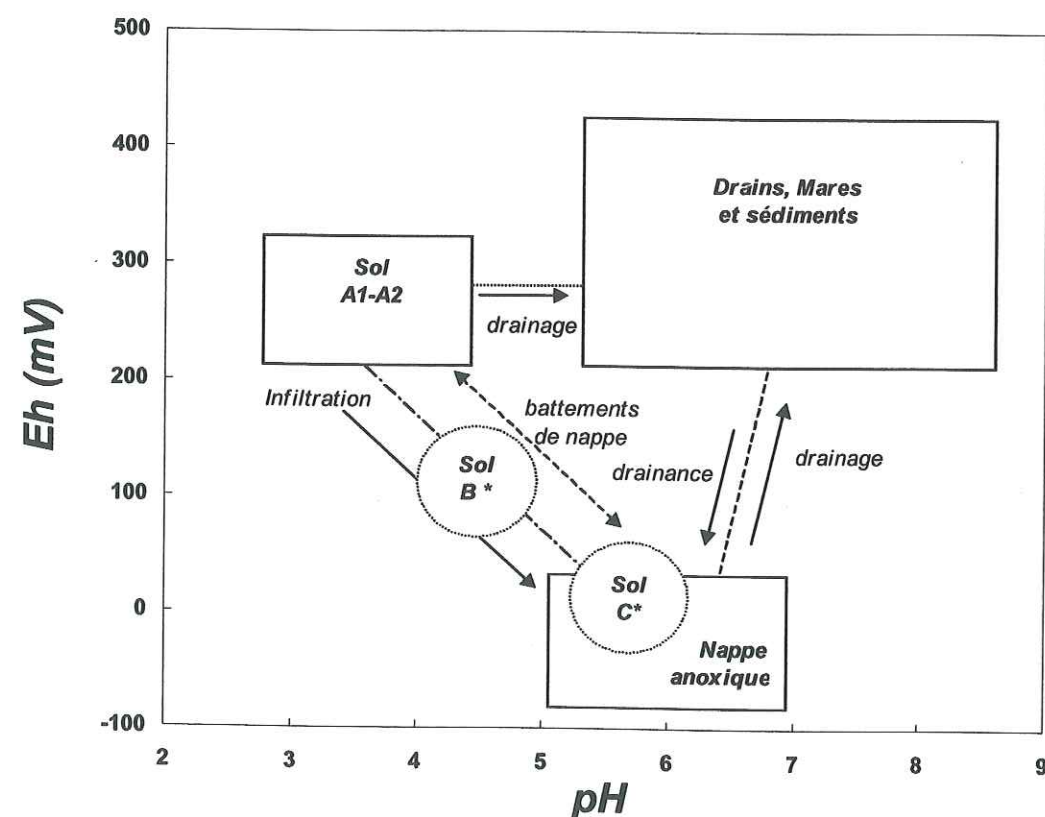


Figure 57. Le milieu naturel des Landes se caractérise par la présence de trois pôles géochimiques distincts et de gradients d'acidité et de potentiel redox élevés entre chaque pôle. Les flèches bleues illustrent les trajectoires géochimiques suivies par l'eau lors des différents processus d'infiltration, de drainage ou de battement de nappe.

Cette perturbation s'exprime de deux façons distinctes :

1/ par la re-équibration de l'acidité de l'eau de pluie ($\text{pH}=5,6$; voir Figure 19) au contact du sol. Dans l'hypothèse d'une re-équibration rapide de l'eau de pluie dans un sol tamponné (Duchaufour, 1991), la zone de transition marquée par l'influence de l'eau météorique ne doit pas s'étendre au-delà de quelques centimètres de profondeur. L'acidité de l'eau de pluie augmente donc rapidement pour atteindre un pH proche de 4 à l'équilibre avec le sol. Kennedy et al. (1996) ont montré que dans les horizons A_0 et A_1-A_2 d'un podzol, les variations de pH ne modifient pas beaucoup l'adsorption de la matière organique. On peut alors supposer que le lessivage des substances humiques depuis la surface des grains de sable ou depuis les agrégats argilo-humiques par l'acidité de l'eau de pluie est limité.

2/ par une perturbation de force ionique dans le sol, l'eau de pluie étant moins concentrée en électrolytes que les eaux interstitielles. La perturbation de salinité ainsi créée dans le sol se propage lors de l'infiltration des lames d'eau vers le bas. L'infiltration d'eau de pluie est donc susceptible de provoquer des sauts de force ionique négatifs dans le milieu interstitiel. Les sauts les plus forts sont susceptibles de se produire en période estivale, avec la conjonction d'un bilan hydrique fortement déficitaire qui favorise la concentration des solutés dans le milieu interstitiel, et de pluies d'orages brutales permettent l'infiltration rapide d'eau de pluie vers la nappe (voir p.106). La seule donnée disponible que nous possédons sur une eau de pluie a été altérée par le développement rapide d'une activité bactérienne dans le bac de prélèvement (voir Tableau 10). Cette activité bactérienne a élevé le pH à 7,8 et très probablement augmenté la force ionique du milieu. On peut aussi remarquer que la proximité de l'océan atlantique a pour conséquence d'enrichir l'eau de pluie en sels marins à partir des aérosols océaniques (Deng, 1998; Hsissou et al., 1999), et donc d'en augmenter la salinité, diminuant donc du même coup le contraste de force ionique entre eau de pluie et eau interstitielle. La possibilité d'une re-équibration chimique rapide de l'eau de pluie au contact du sol n'est pas favorable à la propagation à grande profondeur du contraste de force ionique. On peut ainsi imaginer que l'influence d'un tel processus se limite aux horizons les plus superficiels. Il n'a toutefois pas été possible d'étudier finement les variations de salinité dans la partie supérieure du sol.

L'existence d'un gradient de vitesse dans la zone non saturée n'est pas sans conséquences potentielles sur la géochimie. Les écoulements rapides localisés dans la partie supérieure de la zone insaturée sont défavorables à la réalisation des interactions eau/sol contrôlées par une cinétique lente. La compétition entre la cinétique d'écoulement et la cinétique de réaction chimique est ici favorable à l'entraînement des solutés, comme l'on déjà montré de nombreux auteurs dans les travaux en colonne (Gabriel, 1998; Harmand, 1996; Martins, 1993; van der Lee, 1997).

La partie inférieure de la zone non saturée (profondeur inférieure à 2m dans le cas des Landes), est le siège d'écoulements plus lents et moins perturbés. La compétition entre cinétique d'écoulement et cinétique chimique devient de plus en plus favorable à l'augmentation du rendement des réactions chimiques au fur et à mesure que l'on se rapproche de la nappe, où les écoulements sont très lents.

On peut ainsi imaginer que l'ensemble des réactions de dissolution, de précipitation ou de complexation se réalisent essentiellement lors des périodes de drainage, où les vitesses

d'écoulement sont très réduites dans l'ensemble de la zone insaturée. L'arrivée brutale d'un épisode pluvieux, par apport rapide d'une quantité d'eau potentiellement importante, va alors provoquer le lessivage de l'eau interstitielle d'origine, chimiquement "à l'équilibre", par un véritable "effet de piston".

Le lessivage des sols est alors contrôlé par les écoulements transitoires qui se déroulent dans la zone insaturée.

Des observations de terrain réalisées dans des rivières et des nappes phréatiques, ont montré un enrichissement de ces eaux en éléments majeurs lors des périodes de crue (Riou, 1999). Ces observations vont dans le sens des hypothèses décrites ci-dessus.

- Les conséquences des battements de la nappe superficielle

Les mouvements verticaux de la nappe liés aux battements sont accompagnés de remontées de la frange capillaire. L'amplitude des mouvements verticaux peut dépasser le mètre, avec des vitesses de remontées pouvant atteindre 30cm en 24h, soit 1,25 cm/h lors de pluies importantes.

Le niveau d'étiage de la surface libre est généralement situé sous les horizons spodiques (alios), mais les remontées de nappe peuvent provoquer l'envolement des horizons supérieurs du podzol et créer des zones inondées en surface. Les remontées de nappe permettent donc la **mise en contact rapide et prolongée** de l'eau de nappe, réductrice et neutre à faiblement acide, avec les horizons A et B du podzol dont la chimie est très différente, plus oxygénée et plus acides.

Ainsi, **des milieux de géochimie très contrastées sont mis en contact**. Les conséquences géochimiques majeures de ce processus sont :

1. une **hydromorphie** marquée du profil podzolique, caractérisée par une **réduction** et une **mobilité accrue** du fer (Duchaufour, 1991) par dissolution des oxyhydroxydes ferriques dans les horizons spodiques. Le phénomène inverse a été observé dans une colonne de sable recouvert de ferrihydrite (Sinke et al., 1998). Ce modèle en colonne correspond, sur le terrain, à la réoxydation partielle et temporaire des composés ferreux réduits lors de l'abaissement de la surface piézométrique, lors de l'arrivée d'un pulse d'oxygène dans le milieu depuis la surface. De plus, la submersion de l'horizon A1-A2 par une nappe faiblement acide est susceptible d'inhiber temporairement le processus de complexolyse, et donc de ralentir l'évolution du podzol.
2. une **libération des substances organiques** sorbées à surface des grains de sable ou présents dans les agrégats argileux, lié à la **décroissance de l'acidité du milieu** (Kennedy et al., 1996). **L'observation de ce lessivage dans les colonnes** va donc dans le sens d'une confirmation expérimentale de ce processus.

Si la concentration des solutés et des électrolytes est importante dans les eaux interstitielles (voir chap. 522), surtout en période estivale où l'évaporation intense dans la partie superficielle du sol, l'arrivée rapide d'eau de nappe moins saline peut **provoquer une baisse brutale de la force ionique du milieu**. Les conséquences d'un tel événement sur la remobilisation des substances colloïdales ont été décrites dans le chap.333 (p. 122).

La remarquable homogénéité de composition des eaux souterraines, interstitielles et de surface dans les Landes de Gascogne a été citée par d'autres auteurs (Barrot, 1994; Valéro, 1996), et a déjà été interprétée dans le sens d'une connexion totale des différents réservoirs d'eaux superficiels et souterrains (Barrot, 1994). Ce schéma est donc réaliste dans les sols sableux, où les écoulements sont faiblement canalisés.

Dans de tels milieux, **le contrôle des mouvements verticaux de la nappe sur la géochimie du sol** est très important. L'action des lames d'eau de pluie infiltrées est principalement perturbatrice, tant au niveau de l'acidité du sol que de la force ionique des eaux interstitielles.

Les transferts d'eau transitoires dans un sol, par leur action de mélange, sont donc très probablement des processus clefs dans le fonctionnement géochimique de ce sol. Le rôle des transferts d'eau transitoires est donc globalement **de favoriser l'augmentation potentielle de la mobilité des substances dissoutes ou en suspension dans les eaux**.

342. LE TRANSPORT DES COLLOÏDES HUMIQUES DANS LE MILIEU NATUREL

Le transport des substances colloïdales dans un sol est lié au degré de saturation en eau, à la force ionique et à l'acidité du milieu, qui contrôlent le degré de condensation des chaînes colloïdales (Harmand, 1996; van der Lee et al., 1994) et leur capacité d'adsorption sur les surfaces des solides (Kretzschmar et al., 1997a; Shen, 1999b).

A la lumière des observations réalisées en colonne (voir p.122) et sur les modalités d'écoulements dans la zone insaturée (voir p.106), et leurs conséquences sur la géochimie du milieu (voir p.135), il apparaît que le transport de colloïdes à travers un sol partiellement saturé d'eau est **favorable aux processus de filtration**, mais avec **existence d'épisodes discrets de remobilisation massive**. On distingue donc principalement **deux régimes de transport pour les colloïdes naturels** dans le sol, en fonction du régime de circulation d'eau dans le sol.

1. *En dehors des épisodes d'infiltration liée aux pluies*, les écoulements dans la zone saturée se caractérisent par des vitesses d'écoulement faibles, avec concentration des eaux interstitielles en électrolytes par évaporation (surtout dans le premier mètre de sable). Dans la nappe superficielle, les écoulements sont lents ne favorisent pas un transfert rapide des colloïdes naturels, qui migrent à la vitesse de l'eau. Ce contexte est favorable à la déposition des colloïdes dans la matrice poreuse pour quatre raisons :

a- une diminution de la vitesse du fluide porteur provoque une augmentation de la déposition des colloïdes dans le sol (van der Lee, 1997).

b- l'existence d'une phase liquide discontinue implique la présence d'interfaces nombreuses avec la phase gazeuse (l'air). Les colloïdes les plus hydrophobes se sorbent préférentiellement sur ces interfaces (Corapcioglu et Choi, 1996; Wan et Wilson, 1994), ce qui provoque leur rétention dans le milieu poreux. Dans certains cas, on a pu observer la rétention près de 90% de molécules organiques sur les interfaces air/eau au sein d'un écoulement insaturé en milieu sableux (Kim et al., 1998). Entre les épisodes pluvieux, le drainage progressif du sable a donc pour conséquence l'immobilisation des colloïdes

naturels aux interfaces air/eau. A l'inverse, lors de l'arrivée d'un front d'infiltration, la diminution relative de la phase gazeuse au profit de la phase liquide est favorable à la remobilisation des colloïdes dans l'écoulement.

c- L'augmentation de la salinité du milieu a pour effet d'augmenter la taille des chaînes de colloïdes par condensation, et donc d'augmenter leur filtration par le sol ; mais aussi de favoriser leur rétention par adsorption à la surface des solides.

d- Enfin, l'absence de perturbations de la géochimie du milieu interstitiel n'est pas favorable à la mobilisation des colloïdes retenus dans le sol.

2. *Lors des épisodes de crue*, on peut observer l'apparition de régime d'écoulement transitoires (lames d'eau infiltrée et remontées de nappe) favorables à la remobilisation des colloïdes naturels et à leur transport dans le milieu interstitiel à la vitesse de l'eau.

L'influence de l'eau de pluie et de l'eau d'irrigation est reconnue pour provoquer une diminution de la salinité des sols (Hachicha et al., 2000) et favoriser l'entraînement des particules argileuses (Kim et Miller, 1996). **Une diminution locale de la force ionique du milieu a pour conséquence la désorption et le lessivage des matières organiques du sol** (Shen, 1999a). Ce processus a pu être simulé en laboratoire, par l'observation de la désorption d'acides humiques lors de l'injection d'eau distillée dans une colonne de sable de l'horizon A du podzol.

La présence d'une nappe peu profonde confère au podzol des Landes un caractère hydromorphe marqué, quelquefois tempéré par les variations latérales de faciès du sable des Landes et par la variation de profondeur de la nappe phréatique. Les travaux de Kennedy et al. (1996) sur un podzol humifère ont montré l'évolution de la distribution des substances organiques tout au long du profil. Si tous les horizons minéraux contiennent de la matière organique, les horizons B_s en retiennent plus que les autres. Les variations de pH ne modifient pas beaucoup la rétention de la matière organique dissoute dans les horizons A₀ et A₁₋₂. En pH acide (3 à 4,5), la matière organique est peu retenue par l'horizon B_{hs}, mais fortement fixée par l'horizon B_s. Lors des remontées de nappe, l'arrivée d'une eau à pH 6 provoque une inversion de la charge des surfaces dans cet horizon provoque la libération de la matière organique dissoute qui y était fixée. **Lors d'un contact prolongé avec les horizons A, Bh et B_s lors des crues, le podzol agit comme une "vanne" (Kennedy et al., 1996) qui contrôle l'entrée dans la nappe phréatique des matières organiques.**

3. *La mise en charge du réseau de surface* (drains et mares), qui est un exutoire de la partie la plus superficielle de la nappe lors des crues hivernales, provoque la soustraction d'une fraction des eaux de la nappe à l'écoulement souterrain à cinétique lente, et l'injection de cette eau dans un circuit de ruissellement où le transfert est beaucoup plus rapide.

Les débits relativement élevés des drains en crue (jusqu'à 100l/s.) et les volumes importants qui transitent dans ce réseau superficiel (voir Tableau 8) en font un **court-circuit important de l'écoulement souterrain**.

Du fait du caractère temporaire du fonctionnement des drains. Dans les mares permanentes, les périodes de sécheresse conduisent traditionnellement à une surconcentration des éléments dissous dans l'eau par évaporation, donc à une augmentation de la force ionique du

milieu. Le degré de condensation des agrégats de colloïdes ou de particules étant fonction de la force ionique du milieu (Harmand, 1996; Verwey et Overbeek, 1948). La densité des suspensions est donc fonction de la taille des particules ou colloïdes, et donc de leur degré de condensation. Ce contexte est favorable à la floculation des agrégats de colloïdes qui voient leur taille, donc leur poids, s'accroître et de même leur **sédimentation**.

En période de crue, l'arrivée importante d'eau dans le réseau de surface dilue les solutions, et peut entraîner une baisse importante de la force ionique, ou provoque une augmentation importante de la vitesse des écoulements. Ces conditions sont favorables à la défloculation des colloïdes naturels et à leur **remise en suspension hydrodynamique depuis les sédiments**. Les périodes de crues sont donc marquées par une augmentation de la charge particulaire et colloïdale des eaux.

De plus, les conditions d'oxygénation des eaux de surface sont favorables à l'oxydation du Fe(II) drainé depuis le sol ou la nappe, et donc à la précipitation d'oxyhydroxydes de Fe(III) sous forme colloïdale. Les eaux de surface sont donc un des seuls compartiment du podzol, avec les horizons spodiques, favorables à la précipitation de colloïdes néoformés.

Enfin, la perméabilité élevée des milieux sableux qui constituent la base des drains permet une drainance des eaux du réseau superficiel vers la nappe, créant ainsi une relation bijective entre les deux réservoirs. Les drains ont donc à la fois un rôle collecteur des eaux de la nappe superficiel, et un rôle redistributeur par lequel une partie des eaux de nappe drainées, et donc des colloïdes qu'elles transportent, sont restitués aux écoulements souterrains.

Le schéma illustre de façon synthétique les transferts des matières (essentiellement substances humiques, Al et Fe) dans le milieu naturel du podzol des Landes en fonction du régime hydrologique (étiage ou crue).

343. LES EFFETS DE FRONT DANS LE PROCESSUS DE PODZOLISATION

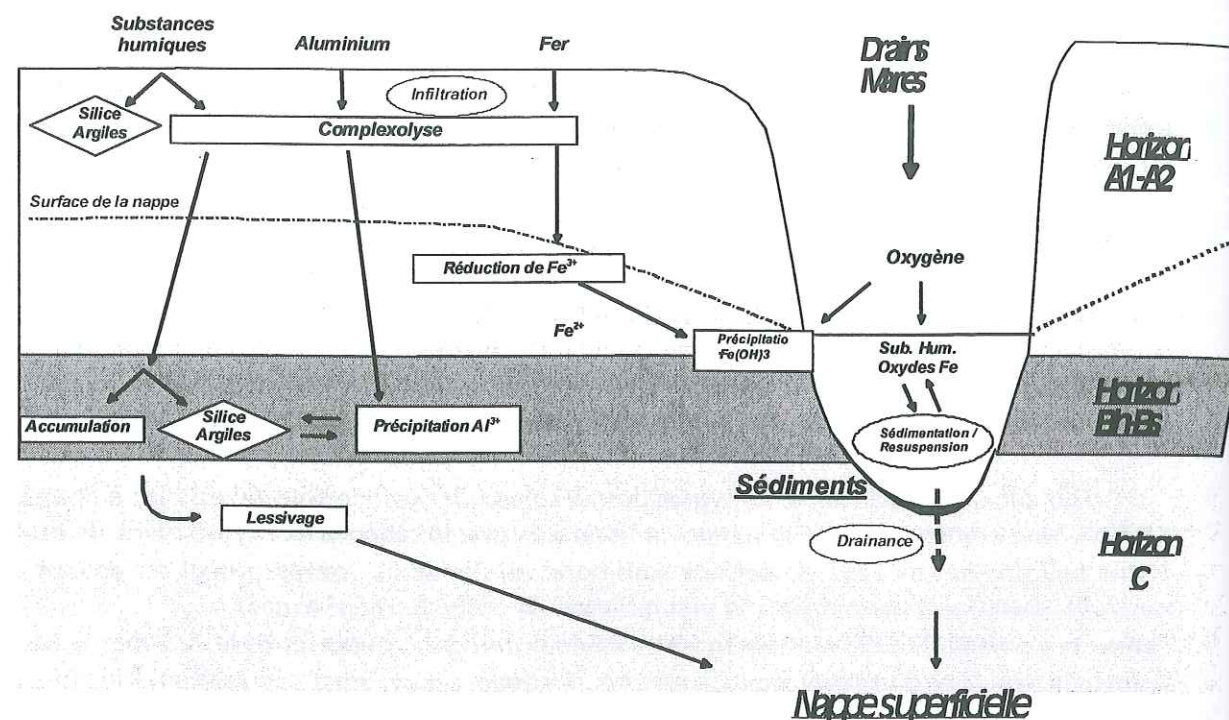
Le processus de podzolisation est caractérisé par la migration de complexes mobiles sur des matériaux très filtrants. Le transport des complexes organo-métalliques est contrôlé par des réactions d'adsorption réversibles à la surface des grains du sable, ce qui a pour conséquence la formation d'enrobages argilo-humiques ou ferri-fères, selon des conditions d'acidité ou de potentiel redox du milieu. Ce processus est en particulier responsable de la formation des horizons d'accumulation Bh et Bs.

La podzolisation est-elle un processus continu, ou bien se déroule-t-elle par la succession d'épisodes discrets où la construction de la structure du sol est contrôlée par le transport réactif des colloïdes naturels argilo-humiques ?

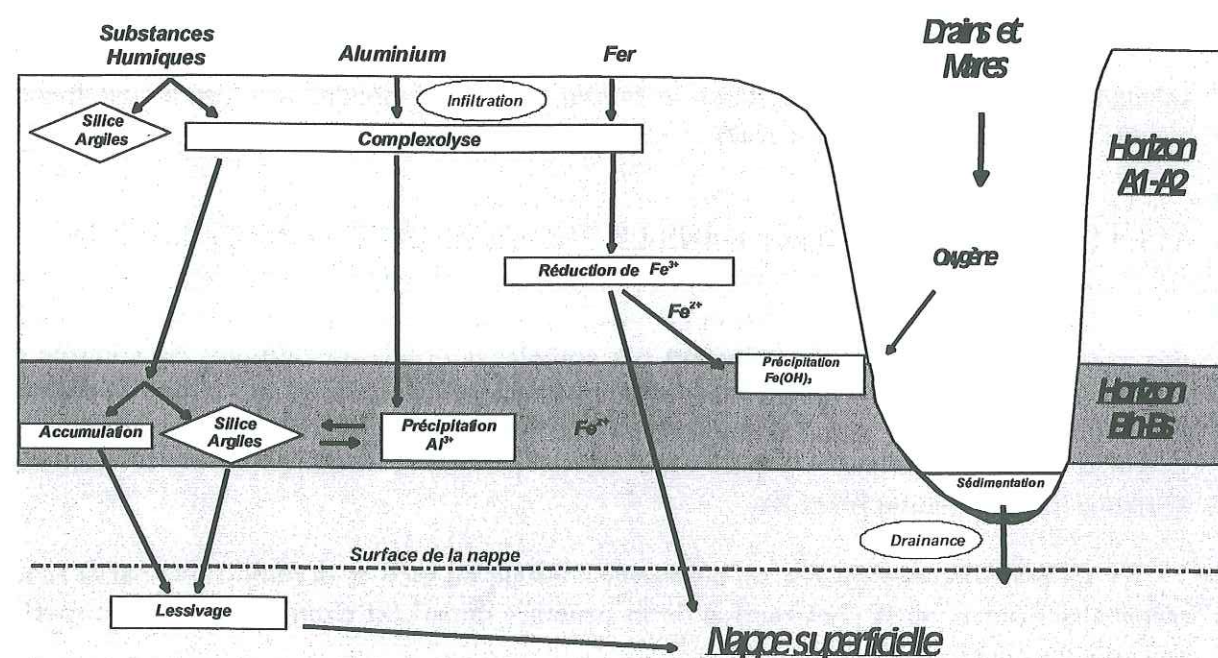
Comme nous l'avons vu au cours des chapitres précédents, la mobilisation et le transport des colloïdes sont fortement dépendants des perturbations de force ionique et d'acidité dans les eaux interstitielles du milieu poral.

Si l'on excepte les lessivages provoqués par les remontées de nappe, qui confèrent au podzol un caractère hydromorphe particulier, le processus général de mobilisation des substances organiques dans la partie supérieure du podzol est dépendant de la pluie.

Période de crue :



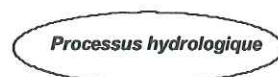
Période d'étiage :



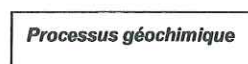
LEGENDE :



Sorption



Processus hydrologique



Processus géochimique

Figure 58. Les mouvements de matière, et les principaux processus hydrogéochimiques, dans le podzol des Landes lors des régimes d'étiage et de crue.

Sous l'influence des épisodes pluvieux, les colloïdes naturels sont mobilisés depuis les agrégats argilo-humiques et les enrobages des grains, dans le sable de l'horizon A1-A2. Le processus de mobilisation par changement brutal des conditions géochimiques du milieu, en particulier de la force ionique (McDowell-Boyer, 1992) comme nous l'avons vu en colonnes, se caractérise par un effet de front très marqué. Les caractéristiques de la courbe de rétention d'eau, ainsi que les observations de terrain sur les écoulements dans la zone non saturée, nous enseignent deux choses :

- l'infiltration débute par le passage rapide d'un front d'eau, en régime d'imbibition
- une fois le front d'eau passé, l'écoulement passe en régime de drainage, qui se caractérise par une rétention d'eau plus importante dans le milieu et par des vitesses de transfert de l'eau plus faibles.

On peut alors imaginer que la remise en suspension des colloïdes s'effectue lors de la phase d'imbibition, les colloïdes mobilisés migrant dans la lame d'eau qui s'infiltre. En arrière du front d'infiltration, les actions couplées de la diminution de vitesse du fluide porteur et des échanges d'électrolytes entre la matrice sableuse et l'eau interstitielle sont favorables à la re-déposition des colloïdes dans le sable, par sédimentation ou re-adsorption. La diminution de la teneur en eau du milieu en arrière du front d'infiltration contribue également à retarder le transport des colloïdes, voir provoquer leur immobilisation en favorisant leur rétention sur les interfaces air/eau (Corapcioglu et Choi, 1996; Kim et al., 1998; Wan et Wilson, 1994).

De plus, dans la lame d'eau infiltrée, l'eau de pluie à faible force ionique se charge progressivement en colloïdes et en électrolytes au contact du sol. Lors de son infiltration, la lame d'eau de pluie perd donc progressivement ses capacités perturbatrices et la remobilisation des colloïdes devient moins importante en profondeur. Ce processus est renforcé par le ralentissement progressif de la lame d'eau en profondeur, qui est favorable à la sédimentation progressive des colloïdes (Kretzschmar et al., 1997a). A ce niveau, on peut imaginer l'existence d'une séparation par "chromatographie hydrodynamique" des colloïdes en fonction :

- de leur taille, les colloïdes de taille plus élevée se sédimentant pour des vitesses plus élevées du fluide porteur que les colloïdes de taille plus réduite (Cumbie et McKay, 1999),
- de leur caractère hydrophilique ou hydrophobique, ces derniers étant moins mobiles que les premiers lorsque le milieu poreux est partiellement saturé (Wan et Wilson, 1994).

Ces phénomènes entraînent donc à la fois la re-déposition du matériel colloïdal remobilisé, et en même temps un classement granulométrique dans la déposition des colloïdes transportés.

Les effets de front et leur amortissement en profondeur assurent ainsi une déstabilisation et une redéposition "en cascade" lors du transport des colloïdes naturels depuis les horizons superficiels du podzol vers les horizons profonds d'accumulation.

On peut ainsi imaginer que les effets de piston successifs liés aux infiltrations transitoires des lames d'eau de pluie soient dans une certaine mesure responsable de la ségrégation des acides fulviques et humiques au niveau des horizons d'accumulation, et participent donc à long terme à la structuration et à l'évolution pédologique du podzol.

Il est toutefois bien difficile de trouver dans le podzol des Landes une mémoire des structures éventuellement créées par ces processus de ségrégation et de déstabilisation en cascade, du fait du caractère hydromorphique prononcé de ce podzol particulier. Ce caractère s'exprime en effet par une action "gommante" sur l'organisation lithologique du sol, en superposant au lessivage "pluvial" des matières organiques des processus de lessivage massifs, provoqués par les remontées de nappe.

PARTIE 4.

**LE TRANSPORT DE L'URANIUM EST FAVORISÉ
PAR LE MOUVEMENT DE LIGANDS MOBILES DANS
LES MILIEUX NATURELS**

PARTIE 4. LE TRANSPORT DE L'URANIUM EST FAVORISÉ PAR LE MOUVEMENT DE LIGANDS MOBILES DANS LES MILIEUX NATURELS

41. INTRODUCTION

Les études hydrogéologiques, pédologiques et géochimiques à l'échelle du terrain nous montrent que :

- (1) Le sol renferme des substances humiques et des minéraux argileux ou micacés sous forme particulaire ou colloïdale, qui s'associent pour former un complexe absorbant d'abondance limitée mais de surface spécifique élevée. Parmi ces composés, le rôle des substances humiques est déterminant. Dans le contexte pédologique du podzol, elles contrôlent l'acidité du milieu interstitiel, provoquent la complexolyse et entraînent les métaux des horizons de lessivage vers les horizons d'accumulation.
- (2) Les sols sont géochimiquement zonés. Dans un podzol hydromorphe, on distingue trois pôles géochimiques majeurs :
 - 1/ les eaux de la nappe phréatique,
 - 2/ les eaux de surface,
 - 3/ les eaux interstitielles de l'horizon le plus organique du sol.

Ces pôles montrent une grande homogénéité de composition en éléments majeurs, mais on observe des gradients marqués d'acidité, d'oxygénation et de potentiel électrochimique depuis la surface du sol vers les parties profondes de la nappe. Cette stratification est notamment le reflet de l'évolution du podzol des Landes, siège de phénomènes de lessivage et de précipitation de substances organiques et minérales. Au cours de son trajet d'infiltration, l'eau météorique s'enrichit en électrolytes et fréquente des milieux de géochimie très contrastés dont elle assure le mélange. Ces contrastes géochimiques ont des conséquences importantes sur la mobilité des métaux comme le fer et l'aluminium, et aussi sur celle des substances humiques. Le complexe absorbant est ainsi susceptible d'être déstabilisé par des variations de la chimie du milieu, en particulier de l'acidité, du potentiel redox, et de la force ionique. Les colloïdes naturels mobilisés depuis le complexe absorbant migrent à la vitesse de l'eau, mais sont sujets à des mécanismes de filtration et de rétention dans le milieu.

L'uranium est impliqué dans des cycles géochimiques au sein du podzol, ainsi qu'entre les différents réservoirs d'eau que sont l'aquifère superficiel et le réseau de drainage de surface. Au sein de ces cycles, l'uranium voit sa spéciation, sa solubilité et ses capacités de sorption se modifier fortement. L'uranium est ainsi particulièrement sensible aux variations de la géochimie du milieu interstitiel imposées par les mouvements de l'eau au sein du podzol. L'association de l'uranium avec les substances humiques, les argiles et les oxyhydroxydes de fer ou d'aluminium est bien connue, et contribue à son immobilisation dans les sols. Lorsque l'on considère que la mobilité de ces phases peu être importante dans un sol (voir chap. 3), plusieurs questions apparaissent :

- Dans quelle mesure la mobilité de ces substances sous forme de colloïdes favorise la migration de l'uranium dans un sol ?
- S'il existe un processus de transport rapide de l'uranium dans le sol, quelle part représente-t-il dans le schéma global de transport de l'uranium à l'échelle d'un site ?

La contamination superficielle du sol du Terrain d'Expérimentation Extérieur par de l'uranium naturel nous donne une occasion unique d'étudier le transport de l'uranium à l'échelle du terrain dans un podzol, milieu où l'hydrogéochimie est justement contrôlée par les mouvements de colloïdes organiques.

42. MATÉRIEL ET MÉTHODES

421. LE SOL D'ÉTUDE

La composition minéralogique et chimique, ainsi que les propriétés physiques du Sable des Landes, formation sédimentaire sableuse podzolisée, sont décrites dans les chapitres 13 (p. 28) et 321 (p.91).

422. ANALYSES D'URANIUM

4221. Echantillonnage

Les échantillons d'eau de nappe, d'eau de drains et de mares prélevés sur le site sont filtrés à 0.45 µm. L'acidification à pH 1 par HNO₃ (0.1M) ultra pur est uniquement effectuée sur les échantillons destinés au dosage de l'uranium.

Les échantillons de sol sont prélevés à différentes profondeurs, par tranches de 10 cm sur 1 m² de surface, après homogénéisation de l'échantillon². Après prélèvements, les échantillons de sols sont séchés à 105°C pendant 24 heures, puis conditionnés selon le type de mesure envisagée (voir ci-dessous).

4222. Spectrométrie Gamma

Du fait de l'absence d'émissions gamma intenses par ²³⁸U, la quantification de l'activité en ²³⁸U dans les sols s'effectue à partir des éléments à vie courte issus de sa filiation radioactive (supposée à l'équilibre) comme le ²³⁴Th (raie à 63 keV, période 24,1j) ou le ²³⁴Pa (raie à 1001 keV, période 6,7h) (Pannetier, 1980).

² Procédure normalisée AFNOR n° NFM60-790 "La mesure de radioactivité dans les sols : prélèvements et mesures associées"

La quantification de l'uranium dans les eaux, ainsi que la détermination des rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les eaux et les sols est réalisée par ICP-MS (*PlasmaQuad 2+*, *Fisons Instruments*), instrument parfaitement adapté à la mesure des éléments traces et ultratrace dans les eaux naturelles et les roches, ou les sols, après mise en solution (Brenner et Tayllor, 1992; Casetta et al., 1990; Hall et al., 1996; Hall, 1992; Jarvis, 1988). Les principales questions méthodologiques concernant la mesure de l'uranium par ICP-MS, en particulier en ce qui concerne les phénomènes d'interférence, sont exposées entre autres dans Hall (1992), Manninen (1995), Rohr et al. (1994), Sen Gupta et Bertrand (1995).

Protocole de préparation des échantillons d'uranium pour analyse ICPMS

Sur nos échantillons, la matrice géochimique (l'eau naturelle) n'est pas constante. La relative sensibilité du spectromètre aux conditions de turbidité ou de salinité des échantillons d'eau naturelle impose une préparation chimique importante des échantillons en vue de l'analyse (voir Tableau 25).

Tableau 25. Protocole de préparation des échantillons d'eaux naturelles en vue de l'analyse d'uranium par ICP-MS.

Etape	Nature du traitement
0	Prélèvement de l'effluent en sortie de colonne, conditionnement en flacon PET
1	Filtration à 0.45 µm
2	Prise d'essai de 1ml dans flacon verre
3	Acidification de la prise d'essai par HNO_3 (1M) normapur. Agitation 15 mn
4	Evaporation à 90°C pendant 2h
5	Reprise du résidu sec dans une matrice chimique constante (HNO_3 2% normapur dans eau ultra-pure avec traceurs internes (In, Bi) 2 µg/l pour ICP-MS). Equilibration et agitation 24h
6	Analyse ICP-MS

Validation des protocoles de préparation et d'analyse ICPMS

Les protocoles de préparation et d'analyse ont été validés sur une série de blancs et d'échantillons témoins. Les résultats sont reportés dans l'Annexe 3. L'analyse du blanc verrerie donne la valeur du bruit de fond analytique lié aux manipulations de laboratoire (contamination des échantillons, impuretés dans les acides) et aux instruments de l'ICP-MS. Pour l' ^{238}U , le bruit de fond est de l'ordre de 3800 coups par seconde (cps), ce qui correspond à une concentration de 0,165 µg/l. Cette valeur est suffisamment basse pour l'analyse des échantillons provenant des expériences de traçage, où la concentration injectée en ^{238}U est supérieure à environ 34 fois le bruit de fond. Pour l' ^{233}U , les valeurs de bruit de fond sont beaucoup plus basses, de l'ordre de quelques coups par seconde, ce qui permet une limite de détection beaucoup plus basse (de l'ordre du ng/l). L'erreur relative sur les mesures d' ^{238}U et d' ^{233}U sont inférieures à 1% (voir Annexe 3).

423. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DES ESSAIS DE RÉTENTION

Les essais de rétention en réacteur fermé ("essais en batch") sont effectués sur différentes fractions granulométriques des sables des quatre horizons majeurs A1-A2, Bh, Bs et C du podzol des Landes. Les essais sont réalisés dans des réacteurs en polyéthylène haute densité (PHD) à température ambiante (25 °C), à l'équilibre avec l'atmosphère, et en conditions relativement oxydantes (Eh moyen ~ 400 mV). Le fond géochimique utilisé est une eau naturelle provenant de la nappe superficielle du site (Forage F19). Ses propriétés et sa composition sont donnés dans l'Annexe 4. La force ionique varie entre 7.10^{-4} et 10^{-3} M. Le pH est éventuellement ajusté par micro-ajouts de NaOH ou HNO_3 (1M) ultra purs, et contrôlé durant chaque essai. Les essais sont réalisés pour une masse de 1g de sol, dans 100ml de solution. Le temps de contact entre l'eau de nappe dopée en nitrate d'uranyle du commerce (*Fluka*) et le sol est de 24h, sous agitation constante.

La détermination du coefficient de rétention K_d de l'uranium dans les sols est réalisée pour une concentration en uranium en solution de 100 µg/l ($\sim 5.10^{-7}$ M), en utilisant l'Équation 14 (voir p.73). La mesure de l'uranium dans la phase liquide est réalisée par ICP-MS, après filtration à 0,45 µm.

424. PROTOCOLE DES ESSAIS DE TRANSPORT

Les colonnes contiennent 130g de sable de l'horizon A1-A2 du podzol. La composition de ce sable est décrite p.91. Les essais de transport en colonne sont réalisés dans les colonnes en verre *Chromaflex*, décrites dans le Tableau 16. Les essais sont réalisés à température ambiante (25°C), en condition d'écoulement permanent en régime saturé. Le protocole général des essais de transport en colonne est décrit dans le chap.322 (p. 92). Le débit de l'écoulement est de 0,3 ml/min, soit une vitesse de Darcy de 3.6 cm/h dans la colonne.

Tableau 26. Propriétés et composition des différentes solutions d'injection (N°1 à 4) utilisées dans les essais de transport de l'uranium en colonne.

Solution	Nature	pH	Conductivité mS/cm	Force ionique (M)	Teneurs en uranium		
					^{238}U (µg/l)	^{233}U (µg/l)	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
fond	Eau de nappe F19	6.5	0.08	5.10^{-4} à 10^{-3}	0.22 ± 0.05	0	0.7 ± 0.1
fond + colloïdes	Eau F19 + colloïdes naturels	4.7	0.11	10^{-3}	1.1 ± 0.03	0	0.7 ± 0.1
Sol. 1	Eau F19 + ^{238}U	6.5	0.08	10^{-3}	4200 ± 200	0	0.26 ± 0.05
Sol. 2	Eau F19 saline + ^{233}U	6.7	0.435	10^{-2}	0.2 ± 0.03	3.55 ± 0.1	< bdf
Sol. 3	Eau F19 + ^{238}U	6.8	0.078	10^{-3}	5.61 ± 0.1	0	0.26 ± 0.05
Sol. 4	Eau F19 saline + Colloïdes naturels + ^{233}U	5.0	0.435	10^{-2}	1.01 ± 0.1	5.04 ± 0.3	0.7 ± 0.1

Trois essais principaux ont été réalisés, qui comportent chacun une phase de pré-circulation du fond géochimique (F19) suivie d'une phase d'injection créneau ou échelon d'eau de nappe de salinité variable, enrichie selon le cas en ^{238}U , en ^{233}U et/ou en colloïdes naturels. La liste des solutions d'injections utilisées et leurs caractéristiques sont données dans l'Annexe 4, et résumées dans le Tableau 26.

La phase d'injection est suivie d'une ou plusieurs phases de lessivage, provoquées par l'injection échelon de solutions moins salines que l'éluant d'injection (sol. 1 à 4). Le nombre et la durée de ces phases sont variables d'un essai à l'autre. La colonne de sable est renouvelée à chaque essai.

Les conditions hydrodynamiques des écoulements saturés sont mesurées dans chaque colonne avant l'injection par traçage à l'eau tritiée et scintillation β (voir conditions d'enregistrement Annexe 2 et résultats dans le chap 3311 (p. 100).

La détection de la teneur en substances humiques en sortie de colonne est déterminée par fluorescence U.V. en ligne (voir chap. 323, p. 93).

Les échantillons d'effluents sont collectés à intervalles réguliers dans des tubes en PHD placés dans un collecteur de fractions, puis préparés pour la mesure de la concentration en ^{233}U , ^{235}U et ^{238}U par ICP-MS (voir protocole ci-dessus).

En fin d'essai, la colonne est séchée à l'humidité résiduelle, puis découpée en tranches d'1cm d'épaisseur pour déterminer le profil de concentration de l'uranium sorbé dans le sable. Chaque tranche est ensuite lixiviée par HNO_3 (2M) ultra-pur pendant 2 heures à 80°C afin de désorber l'uranium des grains. Les lixiviats sont ensuite filtrés à $0,45\text{ }\mu\text{m}$, et repris dans le protocole préparatoire pour l'ICP-MS décrit plus haut.

43. RÉSULTATS

431. RÉTENTION DE L'URANIUM A L'ÉQUILIBRE

Les résultats des essais de rétention de l'U(VI) à l'équilibre sur les différents horizons du Sable des Landes sont présentés dans le Tableau 27.

Les valeurs de K_d mesurées en conditions oxydantes sur chaque échantillon de sable "total", c'est à dire sans séparation granulométrique ou chimique, **montrent une rétention très importante de l'uranium dans l'ensemble des horizons du podzol landais.**

L'horizon A1-A2, en particulier, montre des valeurs de K_d très élevées (autour de 2000). Les horizons spodiques bruts montrent des valeurs plus réduites, aux alentours de 500, alors que le substratum sableux (horizon C) montre des valeurs élevées, de l'ordre de 1000. Ces valeurs sont proches de celles mesurées sur des sols sédimentaires ($K_d = 1700$ à 2600) dans des conditions d'acidité identiques (Syed, 1998).

On constate également que la valeur du coefficient de rétention est toujours plus élevée autour de pH 6,6 que de pH 4, ce qui est normal car l'acidité du sol est connue pour être un facteur limitant dans la sorption de l'uranium sur les sites de surface des minéraux, par compétition entre les ions H^+ et les ions uranyles (Ho et Miller, 1985a). Il semblerait donc, si

l'on considère un profil de sol où l'acidité décroît avec la profondeur, que la capacité de sorption de l'uranium augmente avec la profondeur.

Tableau 27. Coefficients de rétention expérimentaux de l'uranium sur des différents horizons du Sable des Landes, en fonction du pH et de la fraction granulométrique, exprimés en l/kg, d'après Argoud (1999).

Horizon	Fraction Granulométrique	pH	K_d (l/kg)
A1-A2	Fraction totale	6.5 4.1	2000 750
	Fraction grossière (> 100 μm) avec enrobage	6.6 4.1	40 20
	Fraction grossière (> 100 μm) sans enrobage	6.6 4.1	10 10
	après nettoyage HNO_3 (1M) et H_2O_2 (30%)		
	Fraction fine (< 50 μm)	4.1 ± 0.4	2200 ± 100
	Fraction colloïdale (< 0.45 μm)	4.1	1000
	Fraction organique indifférenciée	4.1	25000
B_h	Fraction totale	6.8 4.2	480 460
	Fraction grossière (> 100 μm) avec enrobage	6.5 4.2	240 200
	Fraction fine (< 50 μm)	5.3 4.3	1300 1600
	Echantillon brut	6.8 4.0	600 100
	Echantillon broyé	6.6 4.1	2000 1000
C	Fraction totale	6.6 4.2	1200 650
	Fraction grossière (> 100 μm) avec enrobage	6.6 4.1	135 98
	Fraction grossière (> 100 μm) sans enrobage	6.7 4.0	100 40
	après nettoyage HNO_3 (1M) et H_2O_2 (30%)		
	Fraction fine (< 50 μm)	2.3 4.5 3.9	2000 3000 1000
	Fraction colloïdale (< 0.45 μm)	6.7	1300

Les séparations granulométriques et chimiques réalisées sur les échantillons de sable nous permettent d'isoler diverses fractions, et de préciser le rôle respectif des structures agrégées ou enrobées, ainsi que celui des fractions argileuses et organiques, dans le schéma global de rétention de U(VI) dans le Sable des Landes.

4311. Rétention en l'absence de substances humiques

Lorsque l'on sépare la fraction fine, qui concentre les micas, les argiles et les substances humiques, de la fraction grossière et que l'on élimine l'enrobage des grains dans cette dernière par une attaque acide et oxydative³, on isole une fraction du sable des Landes composée d'environ 95% de quartz, et de 5% de feldspaths.

Les coefficients de rétention mesurée sur cette fraction nettoyée sont fonction du pH, et varie de 10 à 40 à pH 4, et de 10 à 100 à pH 6,6.

Ces valeurs sont faibles, ce qui signifie que l'uranium est faiblement retenu sur cette fraction quartzo-feldspathique. De plus, ces valeurs montrent que la capacité de rétention de l'uranium par ces minéraux augmente sensiblement lorsque le pH passe de 4 à 6,6. Ces résultats sont cohérents avec les courbes d'adsorption d'U(VI) sur le quartz qui atteignent un maximum pour des pH supérieurs à 5 (Gabriel, 1998; Kohler et al., 1996; Mignot, 2001).

Les valeurs des coefficients de rétention de l'U(VI) sur la fraction quartzo-feldspathique grossière sont les plus faibles lorsqu'on les compare aux résultats obtenus sur les autres fractions. Cela signifie que **ce n'est pas la fraction grossière quartzo-feldspathique qui contrôle la rétention de l'uranium dans le Sable des Landes.**

4312. Rétention en présence d'un enrobage des grains par les substances humiques et argileuses

Si, après séparation de la fraction fine et de la fraction grossière, on ne réalise pas le nettoyage de la surface des grains de cette dernière, on peut mettre en évidence la contribution de l'enrobage argilo-humique dans la rétention de l'uranium.

Les coefficients de rétention mesurés montrent une forte dispersion des valeurs en fonction de l'importance et de la nature de l'enrobage des grains :

- **dans l'horizon A1-A2**, où les conditions acides sont favorables à un enrobage à dominante humique, les valeurs de Kd varient entre 20 à pH 4, et 40 à pH 6,6. Ces valeurs sont très proches, il n'y a pas de différence significative dans la sorption aux deux valeurs de pH. Le Kd n'est pas significativement augmenté par la présence d'un enrobage humique (augmentation moyenne d'un facteur trois du Kd par rapport au cas précédent où la surface des grains avait été nettoyée). Cette structure particulière ne contrôle donc pas la sorption de l'uranium dans l'horizon A1-A2. Il semble donc que la sorption d'acides humiques sur la surface des grains de silice ne renforce pas la rétention de l'uranium de façon significative, en accord avec les observations de Labonne-Wall et al. (1997).

Pourtant, c'est dans la gamme de pH entre 4 et 7 que l'uranium se sorbe de façon maximum sur les substances humiques (Zeh et al., 1997).

L'absence de sorption importante de l'uranium sur l'enrobage humique peut s'expliquer par la nature de celui-ci. L'enrobage des grains de sable par des substances humiques modifie leur état de surface (Benes et al., 1998a; Labonne-Wall et al., 1997; Murphy et al., 1992; Shen, 1999b), mais cet enrobage limite la capacité de sorption de la matière organique dissoute sur la surface des grains (Shen, 1999b). La création d'un film organique autour des grains est donc un

³ HNO₃ (1M) à 80°C pendant 2 heures, suivi de H₂O₂ (30%) à 80°C pendant 1 heure

processus auto-limité qui ne conduit pas à la formation de structures à haute surface spécifique très favorables à la sorption de l'uranium.

- **dans les horizons B et C**, l'enrobage humique des grains contient une fraction plus importante d'argiles et d'allophanes (Duchaufour, 1991). Le développement de ce recouvrement est très élevé car c'est lui qui provoque la cimentation et l'induration des horizons spodiques Bh et Bs. Cette composition particulière de l'enrobage lui confère une capacité de sorption de l'U(VI) plus importante, marquée dans l'horizon Bh comme dans l'horizon C par des coefficients de rétention d'un ordre de grandeur supérieur à ceux de l'horizon A1-A2.

Les valeurs du Kd sont légèrement supérieures à pH 6,5 qu'à pH 4, ce qui est cohérent avec les courbes d'adsorption de l'uranium sur des argiles de type montmorillonite, qui montrent classiquement un maximum de sorption aux alentours de pH 7 (Sylwester et al., 2000), mais qui peut s'étendre jusqu'aux pH proches de 5 si les argiles sont enrobées de substances humiques (Benes et al., 1998a) ou sur la silice pure (Gabriel, 1998; Kohler et al., 1996; Mignot, 2001).

Le rôle de l'enrobage dans la rétention de l'uranium est donc plus marqué dans les horizons spodiques et dans le substratum sableux que dans l'horizon de lessivage. Malgré ceci, les valeurs de Kd que nous avons mesuré sont toujours d'un ordre de grandeur inférieur aux valeurs de Kd mesurés sur le sable total. **Ce n'est donc pas l'enrobage des grains qui contrôle la sorption de U(VI) dans le Sable des Landes**, encore qu'il y contribue à une certaine hauteur.

4313. Rétention en présence d'agrégats argilo-humique

L'ensemble des mesures réalisées dans la fraction granulométrique < 50 µm, où sont concentrés les agrégats argilo-humiques, montre des valeurs très élevées de l'ordre de 1000 à 2000 dans tous les horizons du podzol, dans lesquels la valeur du pH est par ailleurs tamponnée par la fraction fine. Les valeurs des Kd sont très proches des valeurs mesurées sur les échantillons totaux, ce qui montre que **ce sont les agrégats du complexe argilo-humique qui contrôlent la sorption de l'uranium dans le sol.**

4314. Rétention dans la fraction colloïdale

Deux mesures de rétention ont été réalisées dans la fraction colloïdale de l'horizon A1-A2 et de l'horizon C. On remarque tout d'abord que le pH de ces matériaux est à chaque fois très tamponné, mais pour une valeur plus acide dans l'horizon A1-A2 et proche de la neutralité dans l'horizon C.

On remarque que si les coefficients de rétention de l'uranium sur chacune de ces phases colloïdales sont très élevés, avec des valeurs proches du millier, le pH influe peu sur la valeur du Kd. Le manque de données supplémentaires sur la composition de chaque fraction colloïdale ne nous permet pas de conclure sur cette observation.

4315. Rôle de la composition du sol et du pH

- Horizon A1-A2

En l'absence oxyhydroxydes de Fe(III) clairement exprimés dans l'horizon de lessivage du podzol, les principales phases candidates à la rétention de l'uranium sont les substances humiques, le quartz et les argiles.

La sorption de U(VI) sur les acides humiques est importante dans une gamme de pH s'étendant entre 3 et 5,5 (Lesourd-Moulin, 1985; Zeh et al., 1997). Laszak (1997) a signalé la dominance de complexes urano-humiques en solution pour des pH compris entre 6,5 et 8. Les complexes uranium-acides humiques formés sont neutres ou chargés négativement (Benes et al., 1998b). La mobilité de ces complexes diminue lorsque le ratio uranium/acides humiques augmente (Benes et al., 1998a), ou lorsque l'on est en présence d'un excès d'acides humiques (Lenhart et Honeyman, 1999). **Le rôle prépondérant des substances organiques dans la sorption de l'uranium** est par ailleurs montré par la valeur énorme de Kd (25000) mesuré sur une fraction isolée de substances organiques indifférenciées et acides.

L'acidité du milieu est également défavorable à la sorption de l'uranium sur les argiles et les micas (Barnett et al., 2000) (voir aussi p.76).

Toutefois, la sorption importante d'acides humiques à la surface des argiles naturelles en pH acide (Benes et al., 1998a; Kretzschmar et al., 1997a) favorise la rétention de l'uranium pour des pH inférieurs à 5 (Benes et al., 1998a, Lenhart, 1999 #64), voire même la réduction d'U(VI) en U(IV) avec agrégation d'espèces insolubles d'uranium (Giaquinta et al., 1997).

Les substances humiques s'affirment donc comme le principal composé assurant la rétention de l'uranium dans le sable de l'horizon A du podzol. Elles agissent en particulier comme **complexe intermédiaire dans la sorption sur le complexe argilo-humique** présent dans la fraction fine du sable.

- Horizons Bh et Bs

La géochimie des horizons spodiques est **très favorable à la rétention de l'uranium**, du fait de la présence d'argiles, de substances humiques et d'oxydes de fer. Pour un pH supérieur à 4,5, l'uranium est candidat à la sorption à la surface des oxyhydroxydes de fer de type goëthite (Hsi et Langmuir, 1985), ou hématite (Ho et Miller, 1985b), ainsi que sur les argiles (Benes et al., 1998a). Les acides humiques, formant des complexes stables avec U(VI) dans la gamme de pH s'étendant entre 3 et 5,5, on retrouve, tout comme dans l'horizon A, un rôle des **acides humiques comme complexe intermédiaire** dans la sorption de U(VI) sur les oxyhydroxydes de fer (Lenhart et Honeyman, 1999; Murphy et al., 1999) et les argiles (Benes et al., 1998a). Dans ces conditions, **les horizons spodiques du podzol sont potentiellement une bonne barrière filtrante pour l'uranium.**

- Horizon C

L'acidité modérée de cet horizon (pH = 5,3 à 6,5) est favorable à une sorption de l'uranium sur les argiles de type montmorillonite (Sylwester et al., 2000), et peu favorable à une sorption sur les substances humiques (Lesourd-Moulin, 1985).

Dans cet horizon, il semble donc que soit principalement les argiles (smectites et montmorillonites) résiduelles du complexe absorbant qui contrôlent la rétention de l'uranium. Ces résultats semblent indiquer qu'il existe un changement graduel dans la nature des phases qui contrôlent la sorption de l'uranium depuis la surface vers la nappe.

4316. Effet de la surface spécifique

Les mesures réalisées sur les concrétions ferrugineuses montrent clairement que l'on augmente d'un ordre de grandeur la capacité de rétention de l'uranium lorsque l'on augmente la surface spécifique de l'échantillon par broyage.

Cette observation nous permet d'inférer que les concrétions ferrugineuses présentent dans l'altos, sous forme de blocs cohérents et isolés, ont une capacité de rétention de l'uranium très réduite et auront un rôle filtrant très faible dans le sol.

4317. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de l'uranium sur chacun des horizons du podzol ont été déterminées dans les conditions expérimentales des essais de rétention, en réalisant des essais multiples à des concentrations en uranium variant entre 1 et 500 µg/l. Les résultats sont présentés dans la Figure 59.

Les isothermes d'adsorption sont linéaires en diagramme log/log, sur chacun des horizons du podzol étudié. On admettra donc que dans la gamme de concentration étudiée et pour un rapport eau/roche de 100, la saturation des sites de surface du sable par l'uranium n'est pas réalisée. Les valeurs de Kd données au chapitre précédent sont donc utilisables quelle que soit la concentration en uranium du milieu, tant qu'elle reste inscrite dans l'intervalle 1-500 µg/l.

Les essais de rétention sont réalisés sur 1g de sable, de porosité moyenne 0,36 et de densité sèche apparente moyenne 1,7. Dans les conditions d'un échantillon volumique (c'est à dire d'un cube de 1,2 cm d'arête dont le volume total est 1,7 ml, et non d'un volume de 1,7 ml dispersé sur la surface plane du fond d'un réacteur de laboratoire avec une surface spécifique plus importante), le volume poral d'un gramme de sol, est d'environ 0,21 ml. Les 100ml de la solution dopée en uranium représentent alors l'équivalent de la circulation de 470 volumes poraux d'une solution de concentration constante en uranium dans un écoulement permanent et saturé. Dans les conditions de la nappe, une section de $(1,2)^2 = 1,44$ cm² d'aquifère soumise à un écoulement permanent de 0,01 cm/h voient passer 100ml d'eau en près de 290 jours.

On peut donc penser que la circulation d'une solution enrichie en U(VI) à hauteur de 500 µg/l pendant près de 10 mois à la vitesse de la nappe ne sature pas la capacité de sorption du sable des Landes (en conditions oxydantes), ce qui montre **la forte capacité du sable des Landes à immobiliser l'uranium par sorption.** Les réactions de sorption de l'uranium sur les argiles, ou les oxydes de fer, étant généralement décrites avec des cinétiques rapides où l'équilibre est atteint en moins de 2 à 3 jours (Braithwaite et al., 1997; Del Nero et al., 1999), la cinétique de la sorption ne sera pas un facteur limitant pour la rétention de l'uranium dans ce cas.

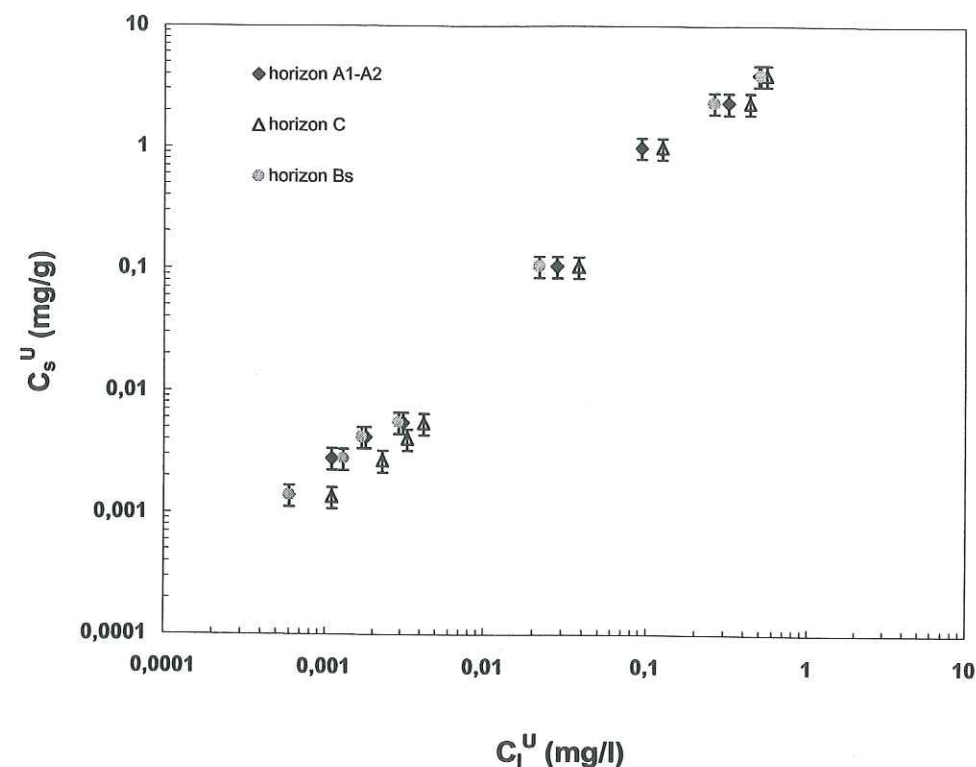


Figure 59. La saturation des sites de sorption sur n'est pas atteint pour 1 g de sol pour une concentration en uranium de 500 µg/l, comme le montre la linéarité des isothermes d'adsorption de l'uranium dans les conditions géochimiques propres à chaque horizon du podzol landais. Modifié d'après Argoud (1999).

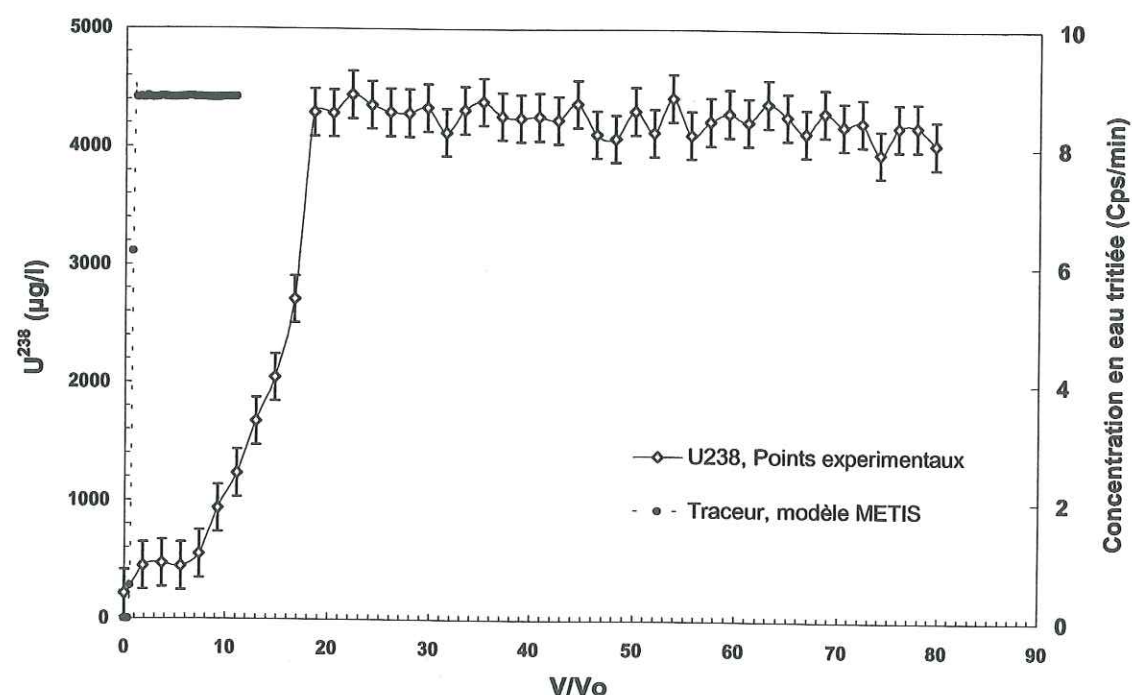


Figure 60. Courbe de percée de l'uranium dans le sable lessivé. La courbe en pointillé est la percée d'un traceur idéal de l'écoulement, calculée par METIS en utilisant les paramètres donnés dans le Tableau 18 et le Tableau 19.

432. TRANSPORT DE L'URANIUM DANS DES COLONNES DE SABLE SATURÉ D'EAU

4321. Transport de l'uranium en l'absence de substances humiques

L'essai de traçage est réalisé dans un échantillon de sable des Landes dépourvu de complexe absorbant argilo-humiques et d'enrobage des grains de sable

La faible résolution de la méthode d'analyse d'uranium choisie lors de cet essai (ICP-OES, voir Annexes 2) nous a contraint d'injecter une solution assez concentrée en uranium (4100 µg/l, soit 20 µM), et ne permet pas d'attribuer une signification physique aux variations du bruit de fond du signal de concentration en uranium, lorsque la concentration est inférieure à 500 µg/l. En particulier, les fluctuations observées entre le moment de l'injection ($V/V_0=0$) et l'amorce du pic de restitution ($V/V_0=10$) ne seront pas considérées comme significatives. On ne peut pas mettre en évidence une éventuelle sortie anticipée de l'uranium dans ces conditions.

Une simulation des courbes de restitution du traceur (eau tritiée, courbe pointillée,) a été réalisée sur le code METIS en utilisant les paramètres donnés pour le sable lessivé dans le Tableau 18 et le Tableau 19. La durée du créneau d'injection de la solution dopée en uranium (Sol. 1, Tableau 26) est de 80 volumes poreux. La Figure 60 présente la courbe de percée de l'uranium après circulation dans la colonne de sable lessivé.

La restitution de l'uranium se produit avec un **retard d'environ 15** sur le traceur idéal, ce qui correspond à une **rétenction assez faible** dans le sable lessivé quartzueux. Le front de sortie de l'uranium est raide, et on n'observe pas de traînée importante sur la courbe de restitution, ce qui signifie que la percée de l'uranium n'est pas limitée par une cinétique (de filtration, ou chimique).

Dans ce contexte géochimique caractérisé par l'absence de ligands forts dans le sable, le transport de l'uranium est principalement contrôlé par les réactions de sorption de complexes positifs à la surface des grains de quartz (Nitzsche et Merkel, 1999). Les conditions expérimentales dans lesquelles s'est déroulé notre essai de transport sont favorables à la sorption de l'uranium sur le quartz. Si l'on excepte la présence, dans cette gamme d'acidité, de complexes U(VI)-acides humiques négativement chargés (Benes et al., 1998b), l'uranium est en effet principalement présent sous forme d'espèces d'uranium positives et faiblement chargées, de type $UO_2(OH)^+$ ou $UO_2(OH)_2^0$ partiellement hydrolysée (Grenthe et al., 1992). Sur le quartz, la sorption de l'uranium devient maximum pour des pH supérieurs à 6, mais avec une sorption limitée à environ 60% dans les 48 premières heures de contact (Mignot, 2001). Le facteur de retard égal à 15 obtenu lors de l'essai de traçage montre la sorption limitée de l'uranium sur le quartz, ce qui confirme les valeurs réduites du coefficient de rétenction (entre 10 et 40) déterminé expérimentalement en réacteur fermé (voir valeurs du K_d sur la fraction granulométrique $>100 \mu m$, avec lessivage, Tableau 27).

a. En fond géochimique constant

La Figure 61 présente la courbe de percée de nitrate d'uranyle appauvri ($[U]_{in}^{tot} = 5,6 \mu\text{g/l}$) en solution dans de l'eau de nappe (Sol.3, Tableau 26) dans la fraction totale du sable de l'horizon A1-A2. Ce matériau contient naturellement de l'uranium, à une teneur très basse (7.10^{-3} Bq/g , voir p.179). Il existe donc un stock d'uranium dans le matériau sableux, éventuellement disponible pour le transport. Il faut également noter la présence de matière organique dans l'éluant (COT eau de nappe = $2,6 \text{ mg/l}$), vraisemblablement sous forme de colloïdes humiques. Le zéro de fluorescence est pris comme l'intensité de fluorescence de l'effluent avant l'injection du traceur.

Note : On ne s'intéressera dans ce paragraphe qu'à la partie de l'essai représenté dans la Figure 61 réalisé en fond géochimique constant. La partie des courbes située après la perturbation de salinité provoquée à l'instant $V/V_0 = 100$ sera présentée dans le chapitre suivant

En amont de la colonne, la concentration en uranium dans l'éluant est égale au fond géochimique dans l'eau de nappe, c'est à dire $0,22 \mu\text{g/l}$. La concentration de l'effluent en ^{238}U avant l'injection du traceur varie entre $0,8$ et $1,0 \mu\text{g/l}$, soit des valeurs de 4 à 5 fois supérieures au fond géochimique pris dans l'eau de nappe avant passage dans la colonne. L'enrichissement du fond géochimique en uranium après circulation dans la colonne ne peut s'expliquer que par le lessivage d'une fraction de l'uranium initialement sorbé dans le sable.

Après l'injection de nitrate d'uranyle appauvri, on n'observe pas de véritable percée de l'uranium, même après le renouvellement de 100 volumes poraux dans la colonne (voir Figure 61 et p.159). Le rapport de la quantité d'uranium injecté sur la concentration restitué nous montre que l'uranium est majoritairement retenu dans la colonne de sable (voir Tableau 28). Cependant, on observe une augmentation faible mais régulière de la concentration en uranium dans l'effluent (passage de $0,9 \mu\text{g/l}$ à $1,3$ puis $1,5 \mu\text{g/l}$). Dans le même temps, on observe une diminution de la fluorescence relative des substances humiques, suivie d'une augmentation progressive et très lente du signal de fluorescence depuis $V/V_0 = 20$ jusqu'à $V/V_0 = 100$.

On a vu (voir Chap. 333.) que ce type de comportement correspondait à une augmentation de la déposition des colloïdes naturels dans la colonne, ce qui retarde leur transport. On a également vu (voir p.129) que ce processus est causé par l'augmentation de force ionique qui accompagne l'entrée du traceur (Conductivité spécifique = $0,08 \text{ mS/cm}$) dans le milieu interstitiel du sable ($C_{spec.} = 0,12 \text{ mS/cm}$, voir Annexe 4).

Apparemment, le transport des substances humiques est donc découplé de celui de l'uranium. Les substances humiques sont des ligands très forts de l'uranium (Lesourd-Moulin, 1985). La présence d'une fraction humique colloïdale au sein de l'éluant est favorable, à pH 6,5, à la formation de complexes uranium-substances humiques très stables (Laszak, 1997; Zeh et al., 1997). On doit donc s'attendre à ce que, dans la solution d'injection, une partie de l'uranium soit complexé par des substances humiques. Dans ce cas, le contrôle du transport de l'uranium est réalisé en partie par la mobilité de ces complexes humiques.

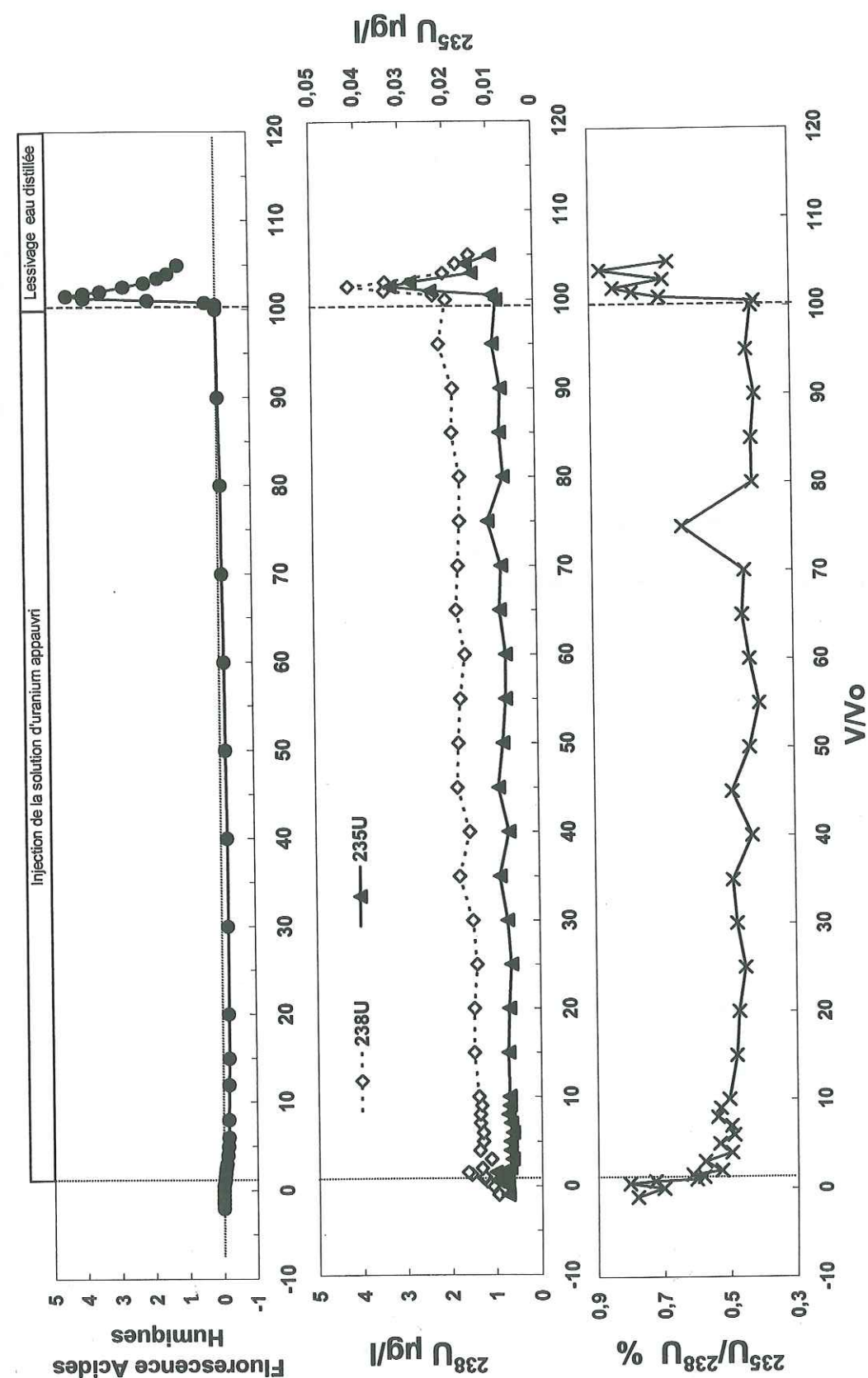


Figure 61. Courbes de percée des acides humiques et des isotopes de l'uranium dans le sable humifère total, lors d'un créneau long (100V₀) de nitrate d'uranyle appauvri, en solution dans de l'eau de nappe (solution G, voir Annexe 4). Après 100V₀ de circulation, la baisse de force ionique provoquée par l'injection d'eau distillée provoque une restitution couplée de substances humiques et d'uranium. La barre d'erreur des mesures d'uranium est comprise dans la taille des symboles.

L'étude du transport expérimental des substances humiques en colonne (voir p.122) nous a montré que :

- 1- Les colloïdes naturels migrent à la vitesse de l'eau
- 2- Il existe un lessivage continu des substances humiques lorsque le sable des Landes est soumis à un écoulement d'eau de nappe peu acide.

Dès lors, l'uranium restitué en sortie de la colonne de sable des Landes a deux origines possibles :
i/ un transport non retardé de l'uranium sorbé à la surface des colloïdes humiques naturels
ii/ un lessivage des complexes urano-humiques depuis le complexe absorbant ou l'enrobage des grains.

On a vu plus haut que l'enrichissement en uranium de l'effluent en l'absence de traceur démontrait la présence d'un mécanisme de lessivage de l'uranium depuis la colonne. Ce lessivage d'uranium pourrait correspondre au lessivage des acides humiques. La Figure 62 montre la dépendance entre l'augmentation progressive du pH de l'effluent en fonction du volume d'eau circulé par lessivage des acides humiques, et l'augmentation de la concentration en uranium de l'effluent en fonction du volume d'eau circulé. La bonne corrélation que nous observons entre le pH de l'effluent et sa concentration en uranium semble indiquer que ces deux phénomènes sont intimement liés.

Il est donc vraisemblable que **le lessivage progressif des complexes urano-humiques depuis le sable soit un des processus responsables du transport de l'uranium dans le Sable des Landes**. A la lumière de ces seuls résultats sur la concentration en substances humiques et la concentration totale en uranium, il est impossible de préciser la part de ce mécanisme dans le schéma global de transport de l'uranium, ni même si ce mécanisme est seul responsable de la restitution d'uranium observée dans la Figure 61.

Pour distinguer entre l'uranium provenant de la solution de traçage et l'uranium provenant de la fraction sorbée initialement sur le sable, nous avons utilisé une technique de traçage isotopique de la source de l'uranium restitué. Les résultats de cette technique sont présentés dans le chap. 433 (p.161). Cette méthode nous permettra de lever l'hypothèse sur la source de l'uranium transporté, et donc sur le ou les mécanismes impliqués dans le transport de l'uranium.

b. Effet de la perturbation du fond géochimique

La perturbation du fond géochimique est réalisée, comme dans le cas des essais de transport des colloïdes humiques, par l'injection d'une solution de force ionique plus faible que la solution du traceur (eau de nappe $I = 10^{-3}$ M, ou eau distillée $I < 10^{-5}$ M).

Dans l'essai de transport présenté Figure 61, cette perturbation est réalisée à l'instant $V/V_0 = 100$. La perturbation de force ionique introduite dans la colonne entraîne une remobilisation massive des substances humiques à la vitesse du traceur, comme le montre l'augmentation du signal de fluorescence, et conformément aux observations déjà réalisées dans le chap. 333 (p.122).

On observe **une restitution importante de l'uranium simultanément à la percée des colloïdes humiques, consécutivement à la baisse de la force ionique du milieu**. La concentration en uranium augmente globalement d'un facteur 3, un volume poral après l'injection d'eau distillée dans la colonne. Le pic de restitution de l'uranium est asymétrique, avec un front de percée raide. Sa géométrie est très voisine de celle du pic des substances humiques.

Le transport de l'uranium est donc lié à celui des substances humiques. La nature de ce lien n'est pas claire. Il est évident que la migration de l'uranium dans la colonne a été

provoquée par la chute de la force ionique du milieu, ce qui semble indiquer le rôle important des composés colloïdaux dans ce processus de transport. Cependant, il est impossible de préciser sur ces seuls résultats si l'uranium détecté en sortie de colonne :

- est complexé par les substances humiques présentes dans les colloïdes
- provient de la désorption de l'uranium fraîchement sorbé dans le sable lors de la phase d'injection
- provient de la désorption de l'uranium initialement sorbé dans la colonne
- provient d'un mélange de l'uranium des deux sources, et en quelle proportion.

Les réponses à ces questions sont apportées par un traçage isotopique des processus de transport de l'uranium.

433. TRAÇAGE ISOTOPIQUE EN COLONNE

a. Application au transport en fond géochimique constant

Lors de l'essai de transport de l'uranium réalisé en fond géochimique constant, dont les résultats sont donnés dans la Figure 61, on a utilisé dans la solution de traçage un uranium appauvri, dont le **rapport d'abondance isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$** est différent de celui de l'uranium naturel initialement contenu dans l'échantillon de sable. **La signature isotopique du traceur est donc marquée par un rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ égal à 0,26%, alors que la signature du pôle "naturel" de l'uranium du sable est marquée par un rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ proche de 0,7%** (Pannetier, 1980).

Avant l'injection du traceur, lors de la phase de pré-circulation d'eau de nappe ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,7 \pm 0,1\%$), on avait remarqué un enrichissement en uranium provoqué par un lessivage de l'uranium contenu dans l'échantillon de sable. Cet enrichissement en uranium de l'effluent ne s'accompagne pas d'une modification du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ qui reste égal au rapport naturel, les deux seules sources possible d'uranium dans la colonne (e.g. l'eau de nappe et le sable) ayant la même signature isotopique.

L'injection d'uranium appauvri dans la colonne provoque une légère augmentation de la concentration en uranium de l'effluent. Cette restitution est accompagnée d'une diminution très marquée du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ depuis le pôle "naturel" vers le pôle "traceur". La valeur d'équilibre finale (0,45%) est atteinte après le renouvellement de 20 à 30 volumes d'eau de la colonne.

La diminution très nette du rapport isotopique dans l'effluent montre clairement qu'une fraction de l'uranium restitué provient de la solution d'injection.

On est donc en présence dans l'effluent d'un mélange de deux pôles dont les caractéristiques de concentration totale en uranium et de signature isotopique sont différents (voir Figure 63).

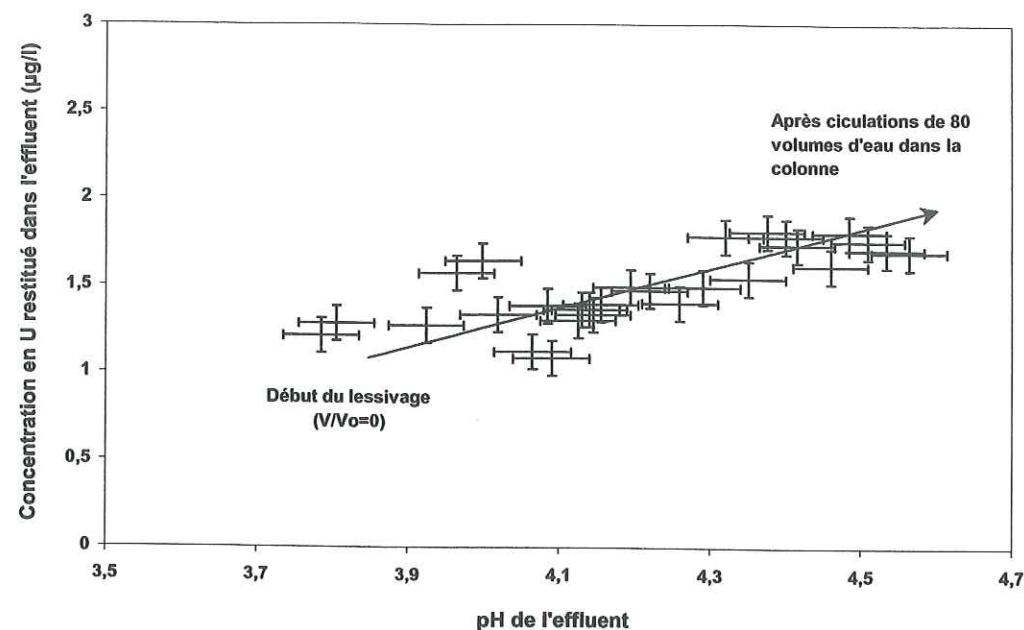


Figure 62. La corrélation entre l'augmentation du pH et la restitution d'uranium en fonction du volume circulé dans la colonne montre l'implication du lessivage des substances humiques dans le transport de l'uranium.

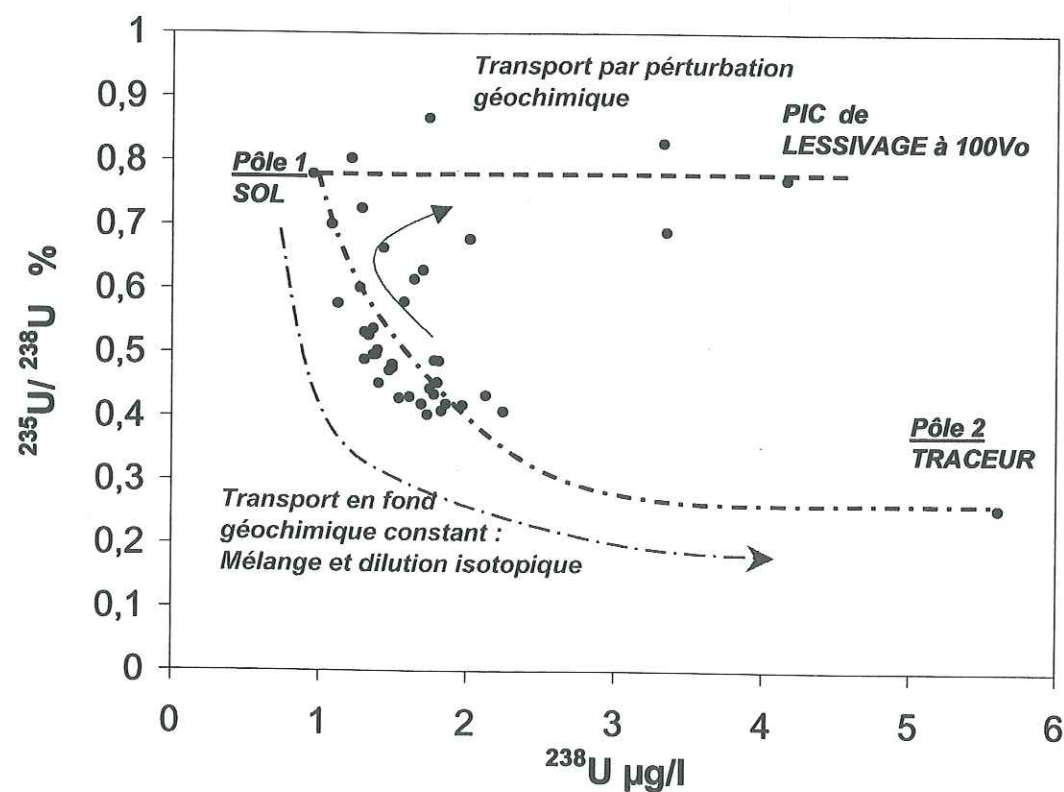


Figure 63. Mise en évidence du mélange de deux pôles de concentration et de signature isotopique différentes dans l'effluent de la colonne, lors d'un essai de transport en fond géochimique constant (voir Figure 61). La perturbation du fond géochimique apporté par l'injection d'eau distillée (chute de force ionique) provoque un enrichissement de l'effluent en uranium initialement sorbé sur le sol.

On peut calculer la contribution respective de chaque pôle dans le processus de dilution isotopique :

Soit x la contribution de l'uranium appauvri provenant du traceur dans la valeur finale du rapport isotopique

Soit y la contribution de l'uranium naturel provenant du sol dans la valeur finale du rapport isotopique

Soient $\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_T$ et $\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_S$ les rapports isotopiques des pôles appauvri (Traceur) et naturel (Sol), respectivement égaux à 0.26% et 0.7%.

$$\text{On a : } x \cdot \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_T + (1-x) \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_S = 0.45\% \quad \text{Équation 19}$$

La résolution de ce système de deux équations nous donne les contributions respectives de chaque pôle :

$$x = 0,57$$

On montre donc que l'uranium restitué lors de la circulation en l'absence de perturbations géochimiques provient globalement pour moitié de traceur, et pour moitié du sable.

b. Mise en évidence du lien entre l'uranium et les substances humiques

On a montré qu'une fraction importante de l'uranium a la capacité de migrer à la vitesse du traceur dans le sable des Landes, milieu dont la haute capacité d'immobilisation de l'uranium a été montrée lors de la détermination des coefficients de rétention en batch. Si il existe un transport non retardé, c'est qu'une partie des réactions de sorption qui provoquent la rétention de l'uranium dans le sable a été inhibée.

Par ailleurs, on a montré la forte affinité de l'uranium pour des substances humiques colloïdales pour des conditions de pH entre 4 et 7 (voir Tableau 2/7, et Zeh et al., 1997), ainsi que la capacité de ces colloïdes humiques à migrer à la vitesse du traceur (voir chap. 333, p.122).

La complexation de l'uranium par les substances humiques colloïdales est donc un mécanisme capable d'expliquer la migration de l'uranium à la vitesse de l'eau. On se trouve donc en présence de deux processus distincts qui contribuent chacun pour moitié au transport total de l'uranium en fond géochimique constant :

(1) Le transport non retardé d'uranium provenant de la solution de traçage. Le transport est effectué à la vitesse du traceur grâce à la complexation de l'uranium, dans la solution d'injection, par les substances humiques colloïdales.

(2) Le lessivage de complexes urano-humiques facilement mobilisables depuis le complexe absorbant du sol, par désorption des colloïdes humiques sous l'influence d'une eau d'acidité réduite, depuis les agrégats argilo-humiques ou l'enrobage des grains du sable

c. Importance relative du transport facilité par les colloïdes en l'absence de perturbations du milieu

Une fraction du transport de l'uranium, qu'il reste à déterminer, est donc assurée dans le sable des Landes par les colloïdes humiques naturels. L'importance respective de chaque processus dans le transport total de l'uranium peut être déduit du bilan de masse obtenu par intégration (moment d'ordre 0) des courbes de percée de chaque isotope de l'uranium, sur les données présentées dans la Figure 61.

L'examen des résultats du bilan de masse réalisé sur chaque isotope de l'uranium lors de l'essai de transport en fond géochimique constant nous apprend que :

(1) Entre 15 et 20% de l'uranium présent dans la solution d'injection est transporté de façon non retardé dans la colonne de sable. On a donc entre 80 et 85% de l'uranium injecté qui est retenu dans le sable par les réactions de sorption. ceci confirme la forte capacité de sorption de l'uranium du sable de l'horizon A1-A2 du podzol.

(2) Environ 5% de l'uranium qui était initialement fixé dans l'échantillon de sable est libéré par le processus continu de lessivage des substances humiques en fond géochimique constant, et ce sur un nombre important de renouvellements du volume d'eau de la colonne (100V/Vo).

d. Application au transport provoqué par la perturbation du fond géochimique

La Figure 64 et la Figure 65 présentent les courbes de percée correspondant à l'injection d'une solution d'eau de nappe saline (Sol. 2 et 4, voir Tableau 26) dopée en ^{233}U , et éventuellement en colloïdes naturels, dans une colonne de sable total de l'horizon de surface A1-A2 du Sable des Landes.

Ces deux essais sont constitués d'une phase d'injection de la solution de traçage (durée 4 à 5 renouvellements du volume d'eau de la colonne Vo), suivi de deux phases de perturbations de la force ionique :

- une première phase, consécutive à la phase d'injection d'eau saline ($I=10^{-2}\text{M}$), entraîne une première chute de force ionique par rinçage de la colonne avec le fond géochimique ($I = 10^{-3}\text{M}$).
- une deuxième phase, consécutive à la phase de rinçage, provoque un lessivage accidentel de la colonne par injection d'eau distillée ($I < 10^{-5}\text{M}$).

Tableau 28. Bilan massique sur l'essai de transport d'uranium dans l'eau de nappe à travers le sable humifère total en fond géochimique constant. Les calculs sont réalisés par la méthode intégrale d'après les courbes de percée expérimentales (moment d'ordre 0).

ENTREE	^{235}U	^{238}U
Concentration dans la solution d'injection	0.0144 µg/l	5.61 µg/l
Concentration dans l'eau de nappe	0.0074 µg/l	0.22 µg/l
Masse totale U injectée sur 100Vo	0.0654 µg	17.5 µg
Rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ du traceur	0.26 %	
INITIALEMENT DANS COLONNE	^{235}U	^{238}U
Activité ^{238}U mesurée dans le sable humifère	-	0.007 Bq/g (*)
Rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ du sable	0.7 %	
Masse totale dans la colonne	0.245 µg	35 µg
STOCK TOTAL D'URANIUM DISPONIBLE POUR LE TRANSPORT	0.31 µg	52.5 µg
SORTIE	^{235}U	^{238}U
Concentration maximale observée de l'effluent	0.032 µg/l	4.2 µg/l
Concentration minimale observée de l'effluent	0.007 µg/l	0.95 µg/l
Phase 1 de 0 à 100 Vo : masse restituée	0.023 µg	4.96 µg
Phase 2 de 100 à 106 Vo : masse restituée	0.0032 µg	0.43 µg
TOTAL RESTITUE	0.0264 µg	5.39 µg
% restitué sur la totalité de l'essai, par rapport au stock total d'uranium disponible (injecté et présent dans le sable)	8.5 %	10.3 %
dont % restitué au cours de la Phase 1 (injection)	87 %	92 %
dont % restitué au cours de la Phase 2 (lessivage accidentel)	12 %	8 %
% du stock total d'uranium dans la colonne impliqué dans le processus de lessivage accidentel (phase 2)	1.0%	0.8%

BILAN DE LA DILUTION ISOTOPIQUE DURANT LA PHASE D'INJECTION		
	^{235}U	^{238}U
Rappel de la masse totale d'uranium restituée lors de la phase 1 (de 0 à 100 V/Vo) (voir ci-dessus)	0.023 µg	4.96 µg
Rapport Isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ de l'effluent	0.45 %	
Contribution de l'uranium du traceur dans le rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ de l'effluent	57 %	
Contribution de l'uranium du sable dans le rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ de l'effluent	43 %	
Masse d'uranium restitué provenant du traceur	0.0131 µg	2.83 µg
% de restitution de l'uranium provenant du traceur	20.0 %	16.1 %
% de l'uranium injecté retenu dans le sable	80.0 %	83.9 %
Masse d'uranium restitué provenant du sable	0.0099 µg	2.13 µg
% d'uranium initialement présent dans le sable et extrait par lessivage	4.0 %	6.1 %

(*) Correspondance masse/activité pour l'uranium naturel : $2,54 \cdot 10^4$ Bq/g

En injectant des solutions d'uranium exclusivement enrichies en ^{233}U , on trace spécifiquement les processus impliquant l'uranium injecté dans la colonne, par différence avec les processus de transport impliquant l' ^{235}U et l' ^{238}U présents dans le sable humifère avant l'essai de transport.

i/ Transport consécutif à un saut de force ionique positif dans le milieu

Avant l'injection de l'eau de nappe saline dopée en ^{233}U , la teneur en ^{238}U de l'effluent est d'environ $0.6 \mu\text{g/l}$, soit à peu près 3 fois plus que dans l'eau de nappe en amont de la colonne ($0.22 \mu\text{g/l}$). Le rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ est proche de la valeur naturelle, et le rapport $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ est nul.

Dans le traceur, le rapport $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ est très élevé ($^{233}\text{U}/^{238}\text{U} \sim 1800 \%$), du fait de la très faible concentration d' ^{238}U "naturel" qui s'y trouve.

Après injection de la solution saline dopée en ^{233}U , la déposition des colloïdes humiques dans la colonne provoque une baisse du signal de fluorescence. Dès l'instant $V/V_0 = 1$. Cette augmentation de la rétention des substances humiques s'accompagne d'une restitution d' ^{233}U à une vitesse légèrement plus faible traceur (voir Figure 64). Cette percée est particulièrement bien révélée par l'augmentation marquée du rapport isotopique $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ de l'effluent.

Comme l'ont montré les résultats obtenus dans le chap.333 (p.122) et le chap. 4322 (p.158), la restitution d'uranium observée correspond au transfert faiblement réactif d'une fraction des substances humiques dans la colonne, avec un retard très faible sur le traceur dû à la condensation des chaînes colloïdales en milieu salin (voir Figure 56). Cette fraction est très réduite, comme le montrent clairement à la fois :

- la concentration en ^{233}U très basse dans l'effluent, inférieure d'un facteur 10 à 20 % inférieur à la concentration initiale dans la solution d'injection,
- la valeur très basse du rapport $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans l'effluent, inférieure d'environ 85% à la valeur du rapport isotopique $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ initiale de la solution d'injection.

Pour les deux essais présentés (Figure 64 et Figure 65), la concentration en ^{238}U dans l'effluent diminue très légèrement après l'injection du traceur (bien visible sur la Figure 65), mais le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ne varie pas. Cette diminution de concentration marque l'augmentation de la rétention de l'uranium dans le sable en réponse à l'augmentation de la salinité du milieu. L'augmentation de la force ionique du milieu diminue donc faiblement le lessivage des substances humiques depuis le sable, et donc de l'uranium naturel qu'elles complexent.

ii/ Transport consécutif à un saut de force ionique négatif dans le milieu

Les résultats exposés dans la Figure 61, la Figure 64 et la Figure 65 montrent tous une restitution simultanée d'uranium et d'acides humiques lors des épisodes de diminution brutale de la force ionique. Les concentrations maximales en uranium observées sont inférieures à celles des solutions d'injection dans le cas de l' ^{233}U , mais dans le cas de l' ^{238}U on observe un enrichissement d'un facteur 3 à 20 de l'effluent par rapport à l'éluant. On observe donc une mobilisation de l'uranium corrélée à celle des substances humiques du sol.

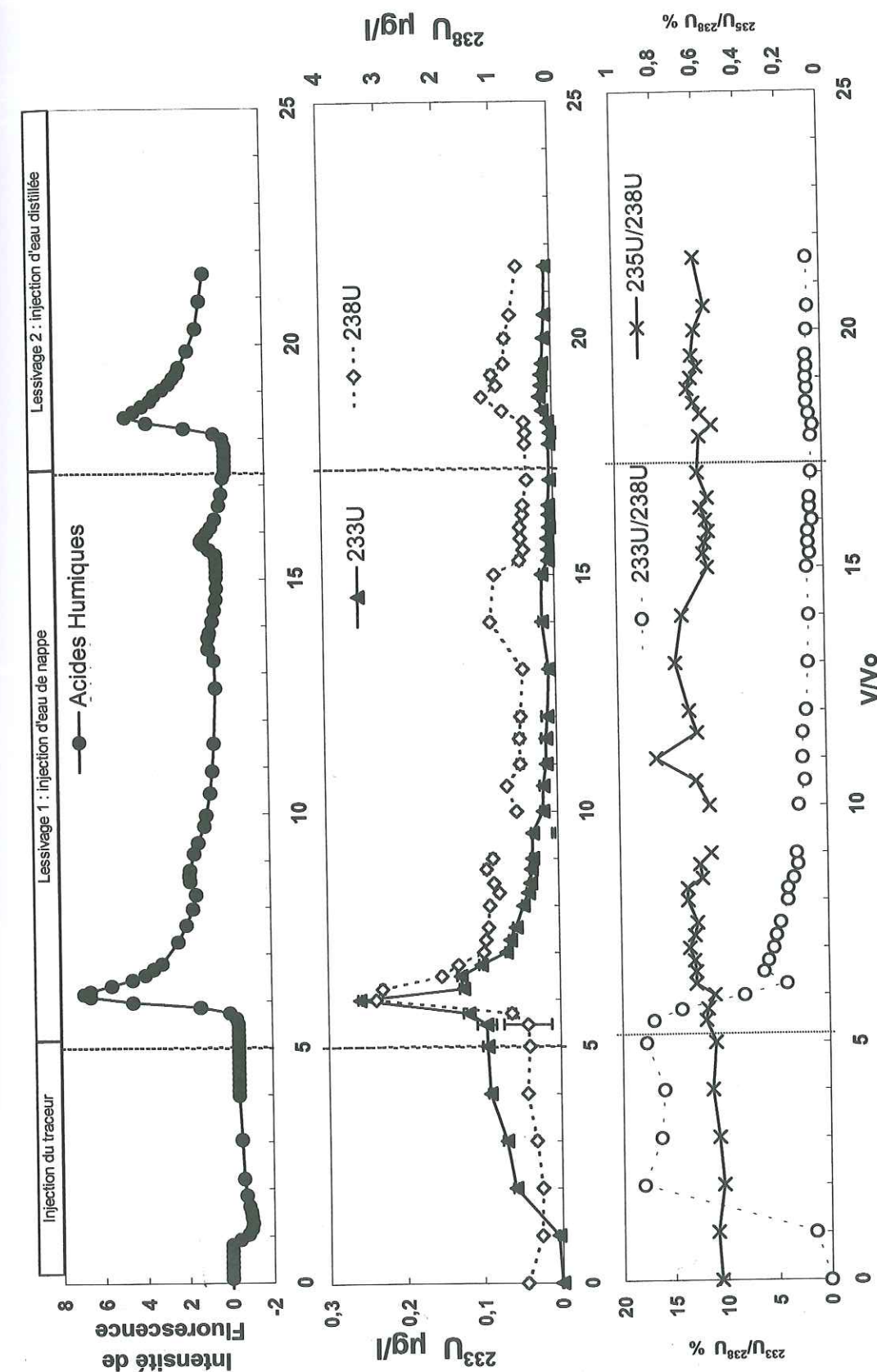


Figure 64. Courbes de percée des acides humiques, de l' ^{233}U , de l' ^{235}U et de l' ^{238}U dans le sable humifère total, lors d'un crénneau ($5V_0$) d'eau de nappe saline dopée en ^{233}U (voir Annexe 4, solution F), suivi d'une phase de circulation d'eau de nappe (de 5 à $17.25V_0$), puis d'un lessivage provoqué par une chute de la force ionique de l'éluant. La barre d'erreur des mesures d'uranium est comprise dans la taille des symboles.

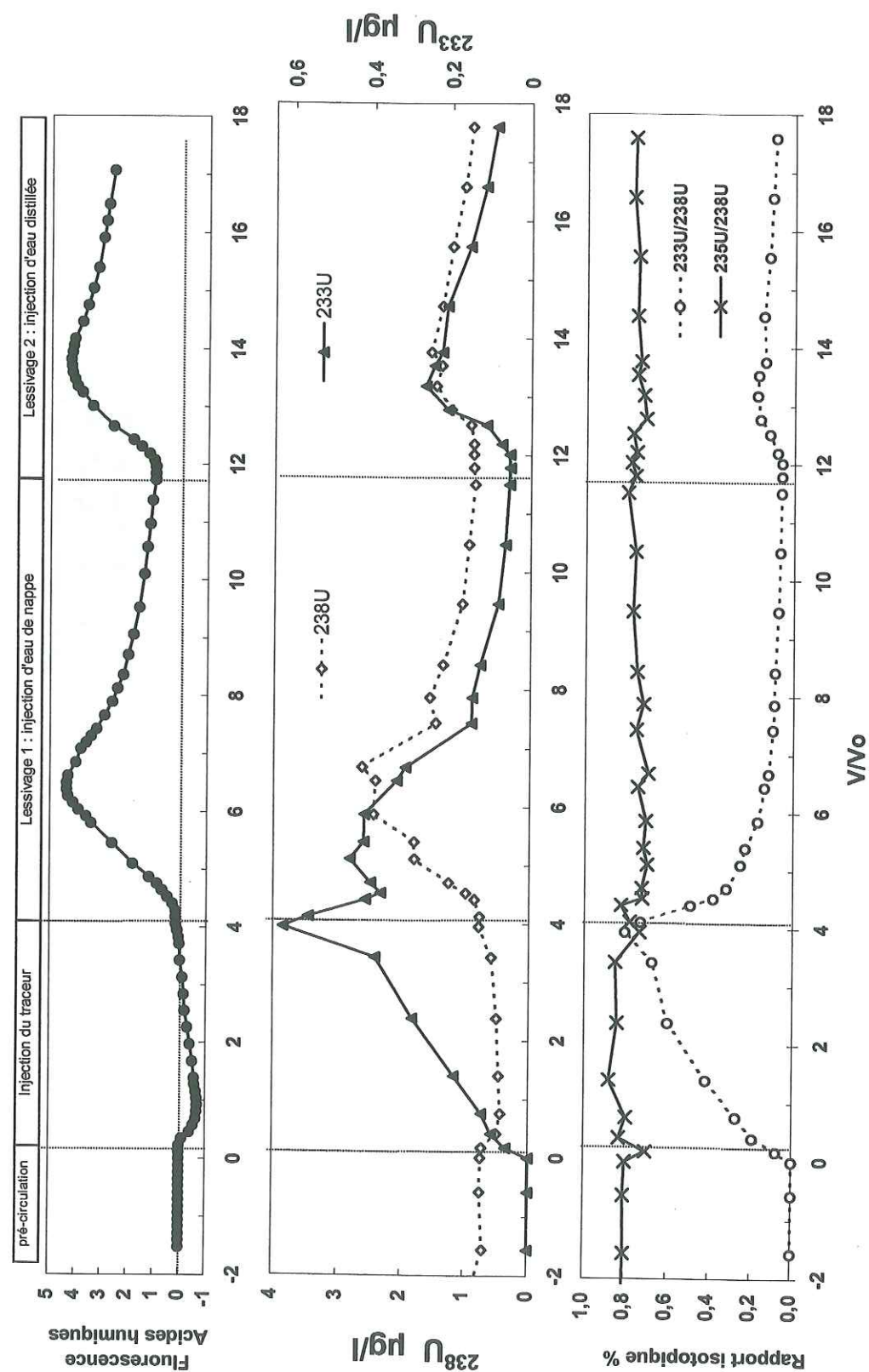


Figure 65. Courbes de percée des acides humiques, de l' ^{233}U , de l' ^{235}U et de l' ^{238}U dans le sable humifère total, en réponse à une injection crénneau ($V/V_0 = 0$ à 4) d'eau de nappe saline dopée en ^{233}U et en colloïdes naturels (voir Annexe 4, solution H), suivi d'une phase de lessivage provoquée à $V/V_0=11,5$ par une chute de la force ionique de l'éluant. La barre d'erreur des mesures d'uranium est comprise dans la taille des symboles.

On a déjà montré que le transport de ces deux composés était lié lors de ces perturbations de force ionique, et que le transport semblait impliquer des processus ayant tous les caractères du processus de transport colloïdal.

L'examen de l'évolution des rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ nous renseigne sur l'origine de l'uranium transporté, ainsi que sur la nature des mécanismes impliqués dans ce processus de mobilisation "accidentel".

Dans les deux essais où seul de l' ^{233}U a été injecté, on constate une stabilité remarquable du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans l'effluent tout au long des expériences. Les processus de complexation, de sorption et de désorption de l'uranium n'induisent donc pas de fractionnement dans les rapports isotopiques. Ce résultat confirme ceux obtenus par Porcelli et al. (1997) dans l'étude de partage de l'uranium entre le milieu aqueux et une phase colloïdale organique dans une eau naturelle.

Cette observation n'est plus valable dès lors que l'on mélange de l'uranium de deux sources différentes ayant chacune sa signature isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ propre. Ainsi, dans la Figure 61, l'augmentation très rapide du rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ après le début du lessivage (période 100 à 110 V/V_0) depuis 0,5% jusqu'à une valeur proche de 0,7% montre que l'uranium remobilisé trouve principalement son origine dans le stock d'uranium initialement fixé dans l'échantillon de sable.

Les résultats obtenus sur l' ^{233}U , présentés dans la Figure 64 et la Figure 65 permettent d'affiner ces résultats. On observe une diminution très forte du rapport $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$, après le renouvellement d'un volume d'eau seulement dans la colonne après le début de la phase de perturbation de la force ionique. Ceci exprime donc la diminution de la contribution de l'uranium nouvellement injecté (l' ^{233}U) dans la population totale d'uranium impliqué dans le processus de remobilisation. On peut expliquer cette observation par une forte dilution de l' ^{233}U dans l'effluent par la quantité importante d' ^{238}U lessivé depuis le sable. En effet, si la concentration en ^{233}U et en ^{238}U dans l'effluent est en moyenne multipliée par 3 lors d'un épisode de lessivage, il ne faut pas perdre de vue que la concentration d' ^{238}U est en moyenne de deux ordres de grandeur supérieure à celle de l' ^{233}U . Cette hypothèse se vérifie bien dans les résultats présentés dans la Figure 64, où les variations de concentration en ^{233}U et ^{238}U varient de façon très similaires, ce qui plaide pour l'existence d'un processus de remobilisation unique. Dans ce cas, l'évolution du rapport $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ exprime donc une dilution isotopique lors des épisodes de lessivage, et il existe un mécanisme de remobilisation qui intéresse sans distinction l'ensemble de la population d'uranium présente dans la colonne. On verra plus loin, grâce aux résultats des bilans massiques d'uranium, que ce processus ne concerne qu'une fraction très réduite du stock total d'uranium présent dans la colonne.

434. DÉPOUILLEMENT DES COLONNES ET BILANS DE MASSE

En fin d'expérimentation, la colonne est découpée en tranches. La teneur en uranium de chaque tranche de sable est obtenue après lixiviation par attaque acide (HNO_3 2M ultra pur, durée 2h à 80°C). Les profils de teneur en ^{233}U et en ^{238}U dans la colonne ainsi obtenus sont présentés dans la Figure 66.

Le profil d' ^{238}U montre une distribution uniforme le long de la colonne. Le profil d' ^{233}U montre une forte décroissance de la teneur en ^{233}U depuis le début vers la fin de la colonne (dans le sens de l'écoulement). Environ 70% de l' ^{233}U retenu l'est dans les premiers 2 cm de sable, ce qui montre la haute capacité du sable humifère à fixer l'uranium.

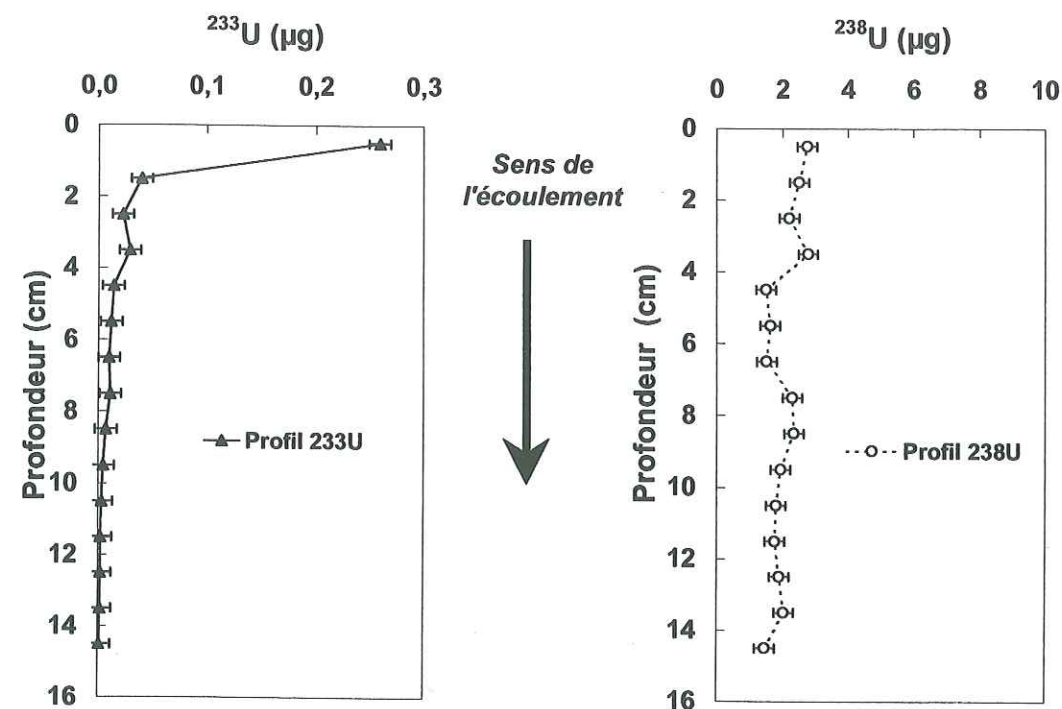


Figure 66. Profils de teneur en ^{233}U et ^{238}U dans une colonne de sable des Landes après une expérimentation de traçage à l' ^{233}U . Le sens de l'écoulement saturé dans la colonne est indiqué par la flèche.

Tableau 29. Bilan massique du transport d'uranium (en μg) et des substances humiques (en unités de fluorescence) dans le sable humifère - expérimentation de la Figure 65. La phase 1 correspond à l'injection d'uranium, la phase 2 à la circulation d'eau de nappe et la phase 3 au lessivage par injection d'eau distillée.

ENTREE	^{233}U	Colloïdes humiques	^{238}U
Concentration dans solution d'injection	5 $\mu\text{g/l}$		0.860 $\mu\text{g/l}$
Concentration dans l'eau de nappe	0 $\mu\text{g/l}$		0.200 $\mu\text{g/l}$
Masse totale circulée sur 18Vo	0.759 μg	0.185 u.a.	0.129 μg
INITIALEMENT DANS COLONNE	^{233}U	Colloïdes humiques	^{238}U
Activité mesurée dans le sol	-		0.007 Bq/g
Masse totale initialement dans la colonne	0 μg		35 μg
SORTIE	^{233}U	Colloïdes humiques	^{238}U
Concentration max. observée	0.62 $\mu\text{g/l}$		3 $\mu\text{g/l}$
Phase 1 masse restituée	0.023 μg		0.057 μg
Phase 2 masse restituée	0.051 μg		0.32 μg
Phase 3 masse restituée	0.027 μg		0.203 μg
Total Sortie	0.101 μg	0.86	0.583 μg
% Restitué sur la quantité totale Entrée	13.3 %	463 %	450 %
Fraction ^{238}U désorbée de la colonne (corrigé de ^{238}U injecté)			1.6 %
% sur le Total Sortie, Phase 1	22.3 %	-17.6 %	9.75 %
% sur le Total Sortie, Phase 2	50.9 %	242.6 %	54.7 %
% sur le Total Sortie, Phase 3	26.9 %	240.2 %	34.8 %

Tableau 30. Bilan massique du transport d'uranium dans le sable humifère - expérimentation de la Figure 64. La phase 1 correspond à l'injection d'uranium, la phase 2 à la circulation d'eau de nappe et la phase 3 au lessivage par injection d'eau distillée.

ENTREE	^{233}U	^{238}U
Concentration dans solution d'injection	3.05 $\mu\text{g/l}$	0.177 $\mu\text{g/l}$
Concentration dans l'eau de nappe (éluant)	0 $\mu\text{g/l}$	0.220 $\mu\text{g/l}$
Masse totale circulée sur 20Vo	0.455 μg	0.092 μg
INITIALEMENT DANS COLONNE	^{233}U	^{238}U
Activité mesurée dans le sable	-	0.007 Bq/g
Masse totale initialement dans la colonne	0 μg	35 μg
SORTIE	^{233}U	^{238}U
Concentration max. observée	~0.25 $\mu\text{g/l}$	~5 $\mu\text{g/l}$
Phase 1	0.0083 μg	0.0688 μg
Phase 2	0.0141 μg	0.3421 μg
Phase 3	0.00126 μg	0.0986 μg
Masse totale restituée	0.0238 μg	0.509 μg
% Restitué sur la masse totale injectée	5.23 %	550 %
% sur le Total Restitué, Phase 1	34.9 %	13.5 %
% sur le Total Restitué, Phase 2	59.3 %	67.2 %
% sur le Total Restitué, Phase 3	5.3 %	19.3 %
Fraction ^{238}U désorbée de la colonne (corrigé de ^{238}U injecté)	-	1.4 %
ETAT FINAL DANS LA COLONNE	^{233}U	^{238}U
Masse totale restante	0.419 μg	30.5 μg
% dans le premier cm	61.9 %	9 %
% moyen dans les 14 autres cm	Décroiss. 9 à 0.3 %	6.6 % (=1/15)
BILAN	^{233}U	^{238}U
Masse totale en Entrée	0.455 μg	0.092 μg
Masse totale en Sortie	- 0.0238 μg	- 0.509 μg
Masse totale initiale dans la colonne	0 μg	35 μg
Masse totale finale dans la colonne	- 0.419 μg	- 30.5 μg
Bilan	+0.012 μg	+ 4.08 μg
Erreur	2,5 %	11.5 %
Bouclage	97.3 %	88.4 %

Le profil d' ^{233}U montre la distance de migration de l'uranium : on observe de l' ^{233}U en quantité significative jusqu'à 10 cm du point d'injection, au début de la colonne.

Les bilans massiques d'uranium associés aux expérimentations présentées Figure 64 et Figure 65 sont données respectivement dans le Tableau 29 et le Tableau 30.

On constate que :

- la quantité totale d'uranium injectée qui est restituée ne représente que 5 à 20% de la quantité injectée dans le traceur. La majorité de l' ^{233}U injecté est donc retenue dans la colonne. La fraction restituée dépend soit de la durée du lessivage (voir Figure 61, cas d'une circulation longue (100V/Vo) : 20% de restitution, contre près de 5% pour une circulation plus courte (5 V/Vo), Figure 64), soit de la concentration du traceur en colloïdes humiques. En effet, environ 5% de restitution sont observés si on utilise une solution de traçage non dopée en colloïdes, contre plus de 13% pour une solution dopée. **Ceci montre clairement que le rôle des colloïdes humiques naturels est de favoriser le transport de l'uranium dans la colonne de sable.**
- la quantité d' ^{238}U initialement sorbé sur le sable et remobilisé lors des lessivage représente près de 500% de la quantité d' ^{238}U injecté dans le fond géochimique. Ceci montre bien que la majorité de l' ^{238}U restitué provient d'une désorption depuis le sable. **Cette quantité d'uranium naturel lessivé depuis le sable ne représente que 1 à 6% de la quantité totale d'uranium naturel disponible dans la colonne.** Comme dans le cas précédent, l'extraction est plus importante si la durée du lessivage est élevée : l'uranium naturel extrait du sable des Landes par lessivage sous force ionique constante représente près de 90% de l'uranium total extrait du sable lors de la circulation de 100 volumes d'eau dans la colonne, contre environ 10% si le volume d'eau circulé est de l'ordre de 5. **L'ensemble des processus de lessivage, continus et accidentels, n'est donc responsable de l'extraction que d'une quantité minime d'uranium depuis le sol, mais cette quantité peut être éventuellement importante si intégrée sur une période très longue.**
- a l'enrichissement de l'effluent en uranium naturel par remobilisation depuis le sable (entre 450 et 550%) correspond un enrichissement identique en substances humiques (environ 460%). Cette corrélation que l'on retrouve dans l'enrichissement relatif des solutions est un argument en faveur **d'un transport de l'uranium favorisé par sa complexation sur les substances humiques colloïdales mobiles du sol.**
- l'extraction d'uranium depuis le sable par diminution brutale de la force ionique du milieu est un phénomène moins efficace que le lessivage sous conditions géochimiques constantes. En effet, si les concentrations observées lors des épisodes ponctuels de lessivages sont importantes (de l'ordre de plusieurs $\mu\text{g/l}$), les quantités extraites sont en fin de compte assez faibles par rapport à un lessivage continu sur une durée importante (voir Tableau 28). Il faut diminuer la durée du lessivage continu (cas des essais avec ^{233}U) pour voir augmenter la part prise par les processus géochimiques transitoires dans l'entraînement de l'uranium depuis les matériaux du sable. En effet, entre 80 et 90% de la restitution d' ^{233}U est réalisée par les variations brusques de la

force ionique lorsque la durée du créneau d'injection n'excède pas 5 renouvellements du volume d'eau de la colonne (voir Tableau 29 et Tableau 30), alors que ce taux de restitution n'est plus que de 10% environ dans le cas d'un créneau de 100V/Vo. **Il est possible que lorsque la durée de circulation sans perturbation de force ionique est élevée, il n'y a plus de limitation de la sorption de l'uranium sur les grains du sol par une cinétique de sorption des substances humiques à la surface des grains.** Cette observation a déjà été réalisée dans le cas de l'adsorption de l'euporium sur un sable quartzueux en présence d'acides humiques (Lührmann et Noseck, 1998; Warwick et al., 2000), ou dans le cas du césium sur un sable en présence de colloïdes de kaolinite (Saiers et Hornberger, 1996).

- dans le cas où deux phases de lessivages accidentels successives sont réalisées (voir Figure 64 et Figure 65), on observe que l'efficacité du lessivage est toujours plus faible lors de la deuxième phase. Le processus de lessivage "s'épuise" donc assez rapidement si on multiplie des sauts de force ionique, car l'extraction d'uranium est de plus en plus difficile à réaliser. Il existe une fraction de l'uranium facilement mobilisable depuis le sable, et une autre où le degré d'irréversibilité de la sorption est très élevé. les conséquences de ces observations seront à débattre, mais on peut formuler deux hypothèses pour expliquer cette observation :

i/ il peut exister une **cinétique de désorption de l'uranium très lente** (plus lente que la cinétique de sorption, Braithwaite et al., 1997) qui limite le rendement de désorption surtout lors du passage rapide de fronts de salinité. Les longues traînées cinétiques des courbes de percée de l'uranium lors du passage des fronts salins semblent appuyer cette hypothèse.

ii/ il peut exister **au moins deux mécanismes de sorption de l'uranium** sur le sable, chacun ayant une "force" différente. La fraction d'uranium la plus facilement lessivable correspond à un mécanisme de sorption très réversible alors que, par exemple, les 90% d' ^{233}U restés fixés dans la colonne lors de l'essai présentés dans la Figure 64 sont retenus par un mécanisme de sorption à haut degré d'irréversibilité. A ces deux processus de rétention correspondraient **deux mécanismes de transport, l'un rapide et l'autre beaucoup plus lent**

434. EN RÉSUMÉ

La comparaison des coefficients de rétention dans une matrice brute ou épurée de sa fraction organique montre clairement le rôle de la fraction particulière ($< 50\mu\text{m}$) dans la rétention de l'uranium. Le maximum de sorption de l'uranium sur le sable se situe vers pH 6,5, comme le montrent les valeurs de K_d mesurées sur le sable dans ces conditions. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur des sols naturels riches en oxyhydroxydes de fer et en argiles (Brown et al., 1998; Del Nero et al., 1999; Hsi et Langmuir, 1985; Syed, 1998). Le rôle des substances humiques est d'élargir le domaine de sorption de l'uranium aux pH acides. Ainsi,

en présence de matière organique de type acides humiques, la sorption de l'uranium est favorisée sur les oxydes de fer pour des pH inférieurs à 5 (Lenhart et Honeyman, 1999). La sorption de l'uranium dans le sable de l'horizon A1-A2 est donc contrôlée par les substances humiques, qui contrôlent également l'acidité du milieu.

L'étude en colonne du transport réactif de l'uranium permet de confirmer la forte rétention de l'uranium dans le sable de l'horizon de surface en présence de substances humiques. Sur des sols naturels contenant des argiles, des oxyhydroxydes de fer mais ayant des teneurs faibles en matière organique, des restitutions d'uranium ont été observées avec des retards de l'ordre de 1000, dans des conditions d'acidité comparables à la présente étude (Barnett et al., 2000). La présence de substances humiques retenant fortement l'uranium dans la matrice sableuse ne peut que renforcer ce retard. En l'absence de perturbation du fond géochimique, l'injection d'un créneau long d'uranium appauvri ne s'accompagne pas d'une véritable percée de l'uranium, même après le renouvellement de 100 volumes poraux dans la colonne.

Au pH de l'eau de nappe (pH = 6.5) à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique, l'uranium est majoritairement complexé par les substances humiques (Zeh et al., 1997). Lorsque l'eau de nappe arrive au contact du sable, elle est acidifiée et le pH de la solution passe aux alentours de 4. Il n'y a pas d'influence de cette acidification sur la complexation de l'uranium par les substances humiques (Zeh et al., 1997), car on est toujours situé dans le domaine de complexation maximum de l'U(VI) sur les substances humiques. La décroissance régulière de la fluorescence des acides humiques dans la période d'injection d'uranium nous informe qu'une fraction des colloïdes naturels présents dans l'éluant est retenue dans la colonne. L'augmentation de force ionique du milieu aqueux qui accompagne l'entrée de l'eau de nappe dans le milieu interstitiel du sable favorise la rétention des substances humiques dans la matrice poreuse par condensation des colloïdes en entités de taille supérieure (van der Lee et al., 1994).

La conjonction de la sorption des substances humiques sur les grains de sable et de la condensation des chaînes de colloïdes humiques favorise donc la rétention de l'uranium dans le sable des Landes.

La migration d'une fraction de l'uranium dans le Sable des Landes est contrôlée par la présence d'un ligand humique fort, qui interagit peu avec la matrice sableuse. La formation de "colloïdes porteurs" d'uranium (pseudo-colloïdes) entraîne l'apparition de phénomènes caractéristiques du transport de colloïdes dans le transport de l'uranium. Ces phénomènes sont liés aux processus de filtration, avec une forte influence de la force ionique dans la rétention ou la remobilisation des complexes organo-humiques. La sorption de l'uranium sur les matériaux constitutifs du sable est donc partiellement réversible, comme le montre l'extrême sensibilité de l'uranium aux variations de force ionique du milieu. La majorité de l'uranium demeure retenue dans le sable, mais avec un risque de mobilisation à long terme tant en milieu géochimique constant que lors de perturbations de l'acidité ou de la salinité du milieu.

On peut noter la ressemblance qui existe entre les résultats obtenus dans l'étude expérimentale du transport réactif de l'uranium en colonne et ceux obtenus par plusieurs auteurs sur le transport réactif du Cs et de l'Eu dans des colonnes de sable, en présence de colloïdes (Nagao et al., 1998; Saiers et Hornberger, 1996; Warwick et al., 2000).

435. DISTRIBUTION DE L'URANIUM SUR LE SITE

4351. Répartition superficielle

Les essais pyrotechniques ayant entraînés la dispersion de fragments d'uranium métalliques à la surface du sol ont été réalisés sur les zones de tir C1 et C1.

Une cartographie des dépôts (Figure 67) a été réalisée par spectrométrie gamma héliportée⁴ à partir du comptage des éléments à vie courte comme le Th²³⁴ ou le Pa²³⁴, issus de la filiation radioactive le l' ²³⁸U supposée à l'équilibre.

Les dépôts d'uranium sont clairement localisés autour des zones C1 et C2. Le marquage des sols par l' ²³⁸U atteint un niveau moyen environ 2 à 4 fois supérieur au fond géochimique naturel, c'est à dire entre 1 et 20 kBq/m², ce qui équivaut à des teneurs massiques de 0,5 à 10 µg/g. On observe des valeurs maximales de l'ordre de 10 à 50 fois supérieures aux teneurs naturelles, dans les zones les plus proches des dalles de tir.

Dans la présente étude, nous avons concentré notre attention sur la zone C1 qui présente le marquage le plus fort.

Le dépôt d'uranium à la surface du sol sur les zones C1 et C2 est très hétérogène. La retombée des éclats d'uranium provoque un "effet de pépité" très important : les pics d'activité maximum sont mesurés sur les éclats d'uranium, mais l'activité diminue rapidement de plusieurs ordres de grandeur à faible distance (moins de 20cm) de l'éclat. Cette hétérogénéité spatiale se situe globalement à l'échelle du mètre, comme le montrent les cartographies de radioactivité totale en surface du sol réalisées sur trois zones de 250 m² chacune, localisées dans le champ nord de la zone C1 (voir Figure 68). Le nombre de "points chauds", c'est à dire de fragments d'uranium dont l'activité dépasse trois fois le fond de radioactivité régional, varie entre 2 et 20 pour 250 m².

4352. Nature et dissolution des éclats d'uranium

L'uranium déposé à la surface du sol de la zone C1 se présente en fragments denses très altérés et plus ou moins dispersés en éclats de petite taille. Le cœur des éclats est constitué d'uranium métallique non altéré. Il est entouré d'un enkystement de dioxyde d'uranium (IV) (UO₂). Ceci est cohérent avec un processus d'oxydation de U⁰ en U(IV) par l'air et l'eau météorique à basse température (< 40°C) (Haschke, 1998; McEachern et Taylor, 1998; Pannetier, 1980). La fragmentation des éclats d'uranium est importante comme le montre l'histogramme de distribution de la taille des éclats sur des "points sources" de la zone C1, donné Figure 69.

La poursuite de la corrosion électrochimique des éclats d'uranium se traduit par l'oxydation d'U(IV) en U(VI), avec formation d'un cortex d'altération de couleur jaune à noire, pulvérulent, dont la composition a été déterminée par diffraction de rayons X (voir Figure 70).

⁴ Cartographie réalisée par l'équipe du CEA/DAM/RCE – Laboratoire de Mesures Spécifiques Aéroportées. Voir (Guy et al., 1998).

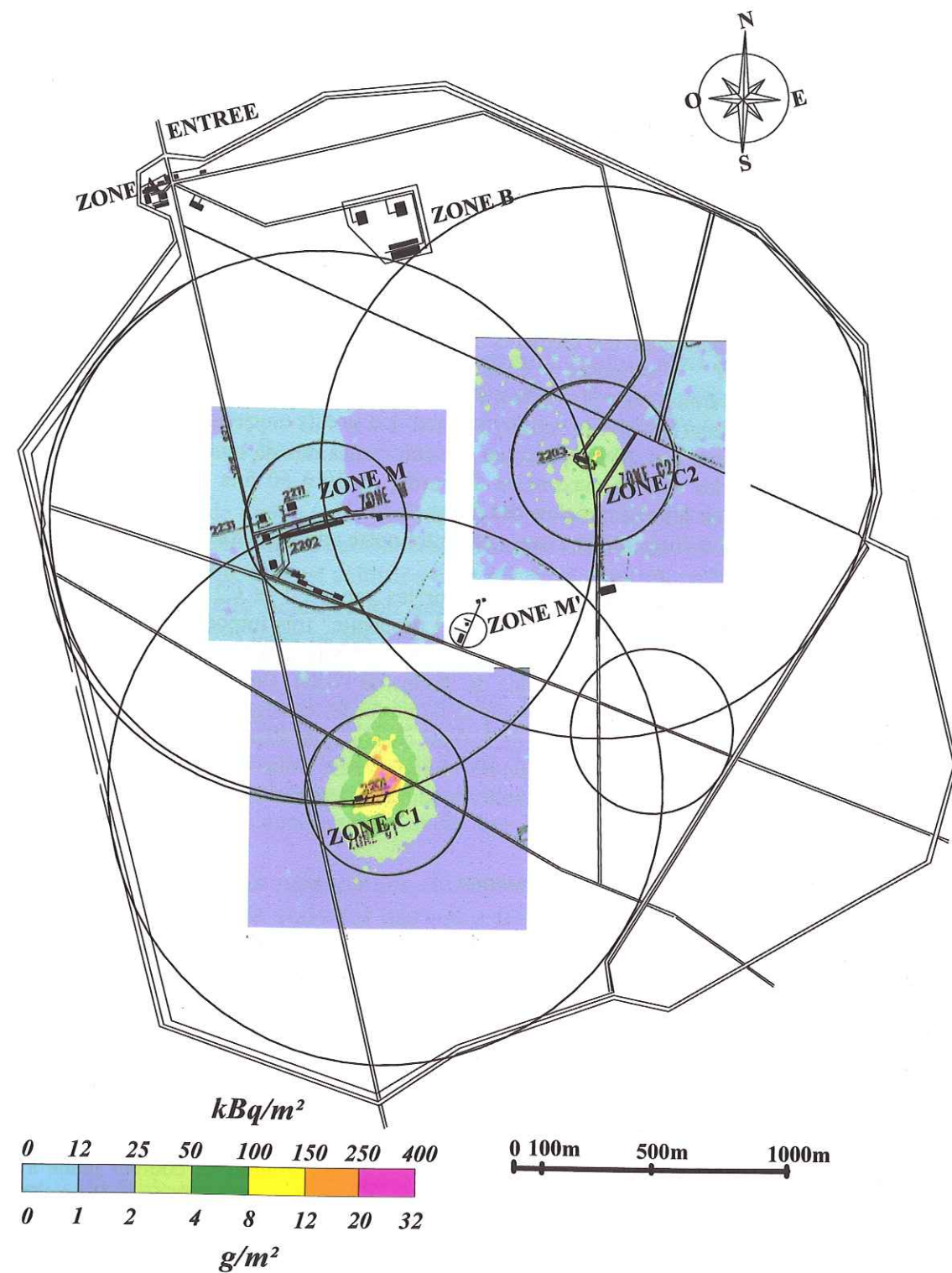


Figure 67. Cartographie de la répartition superficielle de l' ^{238}U sur le T.E.E. . Mesure en spectrométrie gamma réalisée sur le ^{234}Th et exprimée en coups/seconde, d'après CEA/DAM/RCE – Laboratoire de Mesures Spécifiques et Aéroportées (Guy et al., 1998).

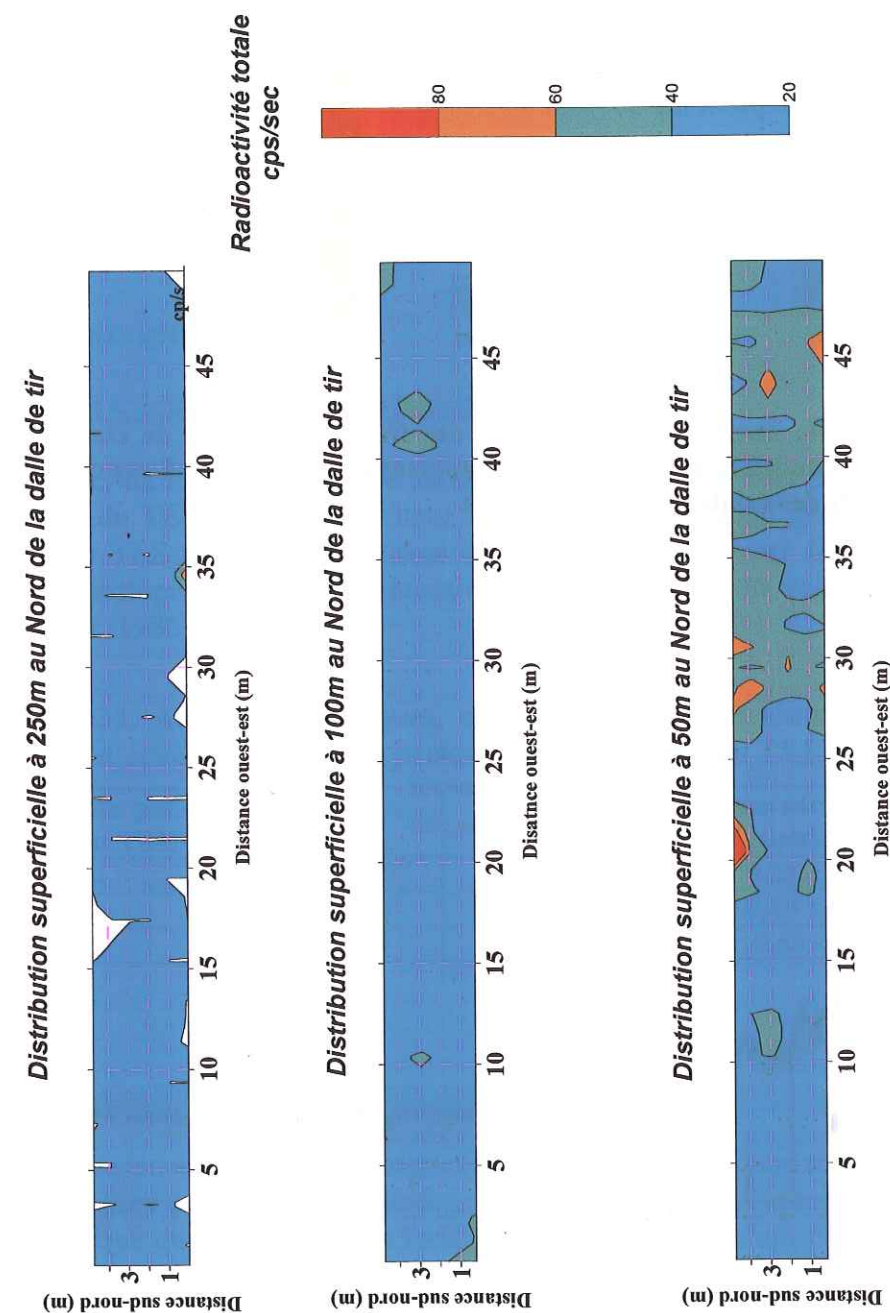


Figure 68. La répartition des éclats d'uranium métalliques à la surface du sol, comme le montrent ces trois cartographies de radioactivité totale mesurées à des distances croissantes de la dalle de tir de la zone C1.

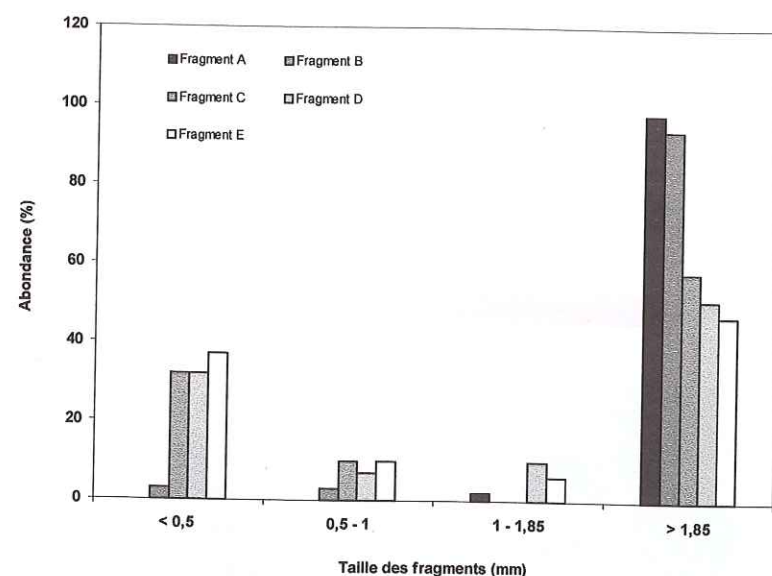


Figure 69. Histogramme de distribution de la taille des fragments autour de cinq éclats d'uranium de la zone C1 du TEE. Le pourcentage important de grains < 0.5 exprime une fragmentation importante des éclats lors de l'altération.

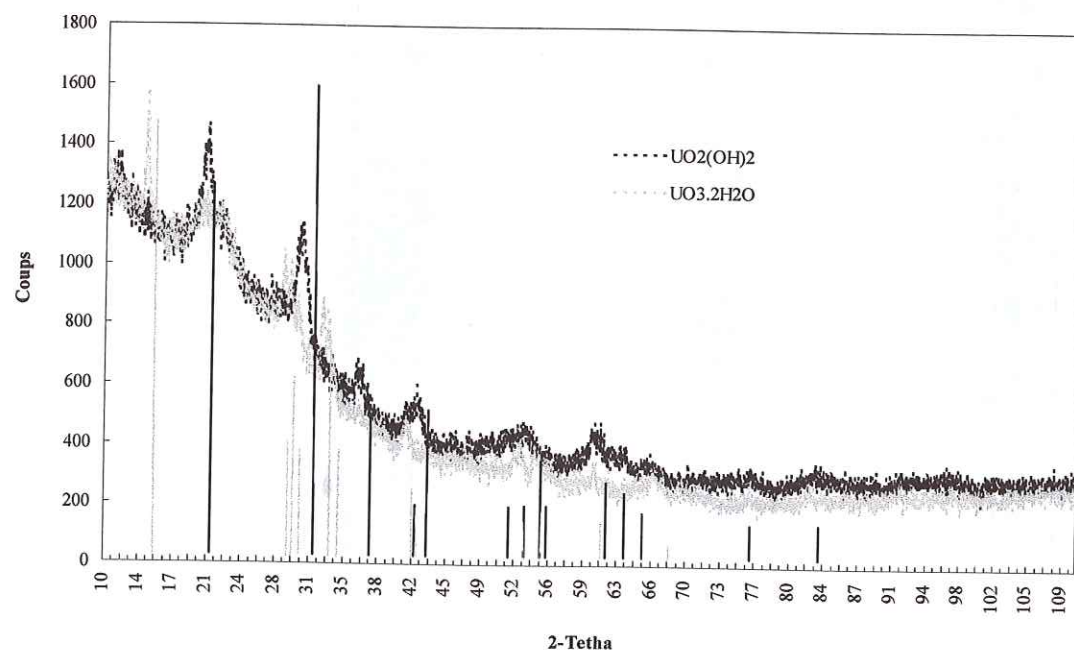


Figure 70. Diffractogrammes de poudre des composés formant le cortex d'altération des fragments d'uranium métal de la zone C1 du TEE. (Diffractogramme sur raie K α du Co, $\lambda = 1,7902$).

Le cortex d'altération est composé d'oxydes hydratés d'U(VI) : $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ et la schoepite $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tous deux très faiblement cristallisés. Ces composés sont fortement solubles et donc aisément mobilisables par l'eau de pluie ou l'eau interstitielle du sol.

Les vitesses de dissolution de fragments d'uranium ont été mesurées lors d'essais en réacteur ouvert (Guy et al., 1998), sous flux d'eau continu (voir résultats Figure 71). L'état stationnaire de dissolution s'établit en moins de 4 quelques jours. Le taux de dissolution mesuré en régime permanent est de $0,06 \pm 0,02 \text{ mg/cm}^2/\text{j}$, ce qui indique que la dissolution des fragments d'uranium est relativement lente.

4352. Distribution en profondeur dans la zone non saturée du sol

a. Horizons superficiels

- Activités spécifiques naturelles hors du site

Les valeurs du fond géochimique naturel mesurées dans les sols de surface (horizon A1-A2) dans la région du TEE sont données dans le Tableau 31. Le fond géochimique en uranium dans la région du TEE est très faible, avec des teneurs variant entre 0,5 et 1 $\mu\text{g/g}$. Les valeurs des rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesurés sont proches de la valeur naturelle égale à 0,72 % (Pannetier, 1980).

Tableau 31. Activités spécifiques, concentration en uranium total et rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ d'échantillons de sols prélevés dans la région du TEE, d'après Guy et al. (1998).

Localisation par rapport au TEE	^{238}U Bq/g	^{235}U Bq/g	Concentration en U total $\mu\text{g/g}$	Rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (%)
ouest	$(10,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$	$(0,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$0,83 \pm 0,10$	$0,755 \pm 0,20$
est	$(6,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	$(0,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$0,49 \pm 0,08$	$0,765 \pm 0,30$
nord	$(8,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$	$(0,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$0,68 \pm 0,1$	$0,732 \pm 0,23$

- Activité des sols du site en dehors des zones contaminées

Des teneurs en uranium mesurées dans les différents horizons du podzol des Landes sur le site, en dehors des zones contaminées, sont données dans le Tableau 32. On remarque que les valeurs du fond géochimique en uranium pour l'horizon superficiel A1-A2 sont identiques aux valeurs régionales. On remarque également un enrichissement léger en uranium de l'horizon aliotique Bs.

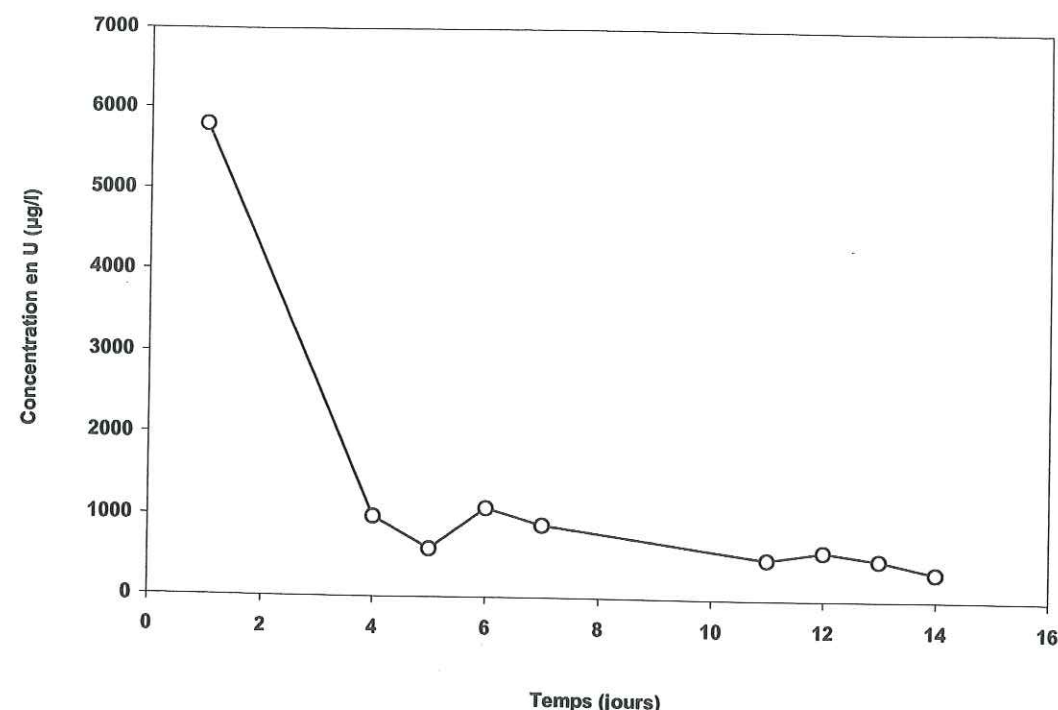


Figure 71. Evolution de la concentration en uranium lors d'un essai de dissolution sous flux d'eau constamment renouvelé, d'après Guy et al. (1998).

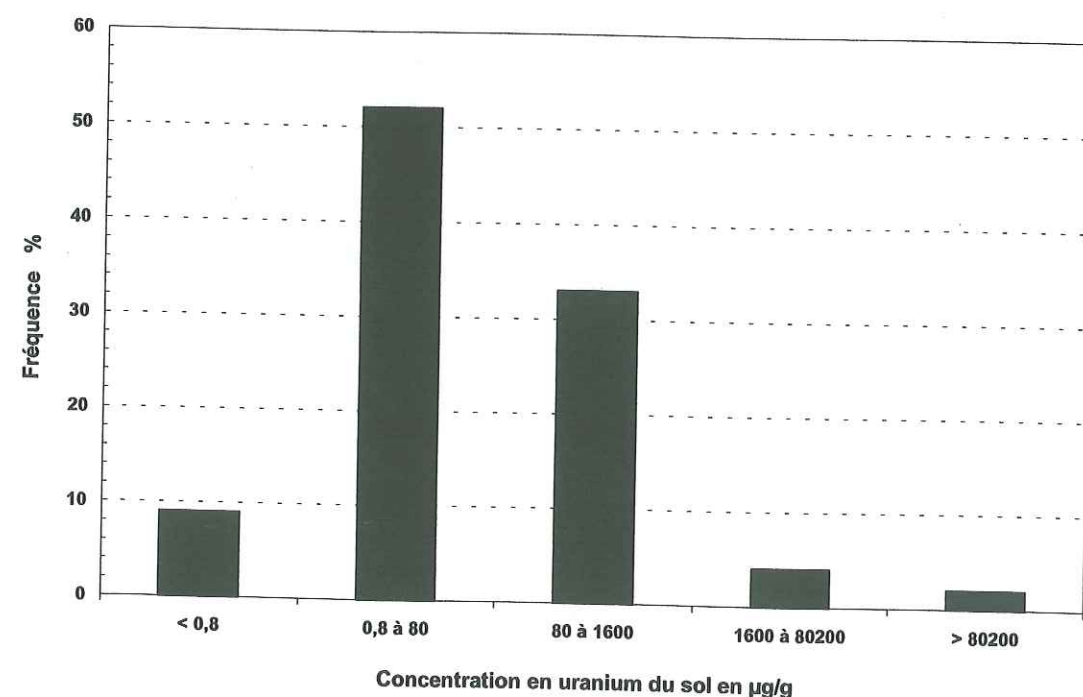


Figure 72. Histogramme des fréquences de concentration en uranium dans les sols de la zone C1 du TEE, d'après Guy et al. (1998).

Dans chaque horizon du sol, on remarque que l'uranium se concentre dans les fractions granulométriques les plus fines, avec un facteur de concentration de l'ordre de 10. On peut rapprocher ces résultats avec ceux obtenus lors de la détermination des coefficients de rétention en réacteur fermé. En effet, dans chaque horizon on avait observé un fort contrôle de la rétention de l'uranium par les fractions granulométriques les plus fines.

Tableau 32. Valeurs du fond géochimique en uranium mesuré sur les différents horizons du podzol dans le site du TEE hors zone contaminée (sondage C1-S), pour la fraction totale et la fraction fine (< 50 µm) des échantillons, d'après Argoud (1999) et Guy et al. (1998).

Horizon	Concentration en uranium dans la fraction totale (µg/g)	Concentration en uranium dans la fraction fine < 50 µm (µg/g)
<i>A₁-A₂</i>	0,4 – 0,8	3,3
<i>B_h</i>	0,4	3,2
<i>B_s</i>	1,6 – 4,1	non mesuré
<i>C</i>	0,3	8,1

- Activités des sols dans la zone contaminée C1

De nombreux prélèvements de sols ont été réalisés dans l'ensemble de la zone C1 du TEE. Dans la partie superficielle du sol (horizon A1-A2), l'histogramme de la fréquence des teneurs en uranium montre que près de 10% des prélèvements ont une concentration de l'ordre du fond géochimique régional, inférieure à 1 µg/g (voir Figure 72). Près de 60% présentent un marquage léger en uranium, avec des teneurs de l'ordre de quelques dizaines de µg/g. Moins de 10% des terres présentent une contamination importante supérieure à 1600 µg/g, principalement dû à la présence de fragments d'uranium métallique à proximité du point de prélèvement. L'effet de pépité (teneurs >80000 µg/g environ) ne se manifeste que dans moins de 2% des échantillons de sable, surtout ceux localisés à proximité de la surface du sol (voir Figure 73). Plus de 90% des concentrations mesurées dans les eaux et les sols restent dans l'ordre de grandeur des valeurs rencontrées dans la nature.

La Figure 74 montre qu'il n'existe pas de corrélation très nette entre la concentration de l'uranium dans le sol et la valeur du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Les sols les plus contaminés en uranium appauvri tendent à montrer les rapports isotopiques les plus bas (jusqu'à 0,3% dans certains échantillons). Cette absence de signature isotopique très nette de la source d'uranium "anthropique" provient de la diversité des types d'uranium employés dans les essais pyrotechniques, ces essais ayant en effet consommé indifféremment de l'uranium naturel ou de l'uranium appauvri. L'emploi des méthodes de traçage isotopique pour caractériser les sources de l'uranium et sa modalité de migration dans le sol (voir chap. 433, p. 161) sera très délicate. La seule certitude que nous ayons en la matière, c'est que les échantillons qui montrent une signature isotopique appauvrie, c'est à dire dont le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ sera inférieur à 0,7%, sont des marqueurs indiscutables de l'origine pyrotechnique de l'uranium sur le site. La dispersion des valeurs à proximité de la surface du sol est bien visible dans la Figure 73, qui présente une synthèse des mesures de teneur en uranium en fonction de la profondeur pour l'ensemble des profils réalisés dans la zone contaminée, en comparaison avec un profil réalisé dans une zone non exposée aux retombées des essais pyrotechniques.

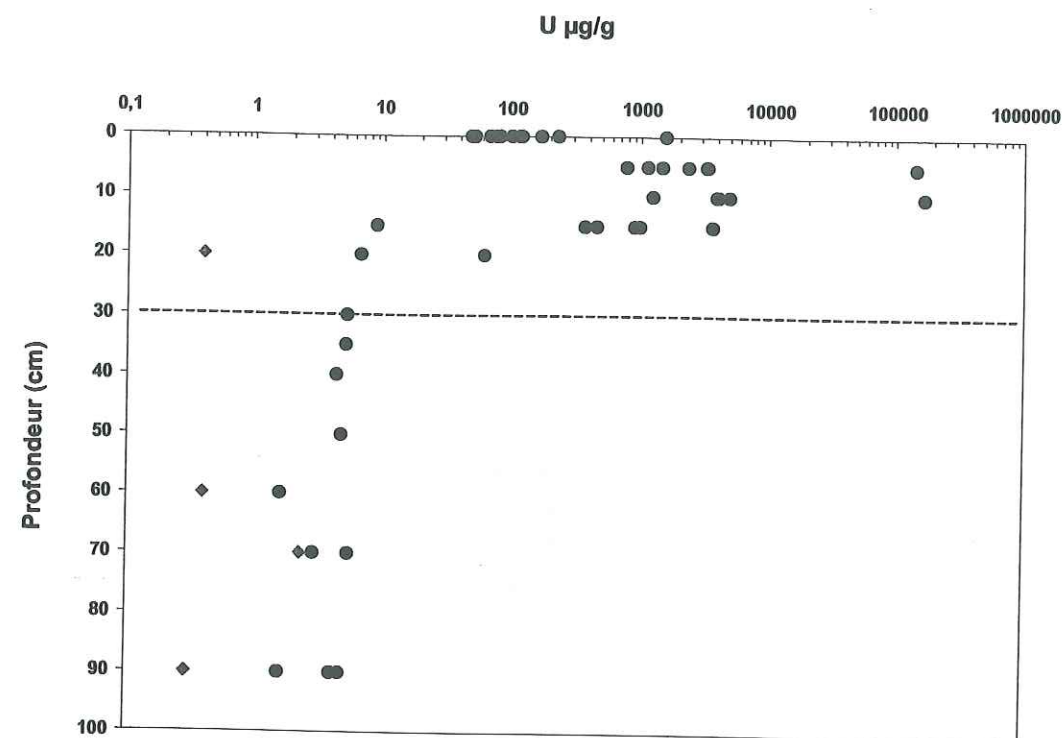


Figure 73. Evolution de la concentration en uranium des sols de la zone C1 (ronds noirs) avec la profondeur. Les losanges gris représentent un profil de fond géochimique réalisé dans une zone non exposée du TEE.

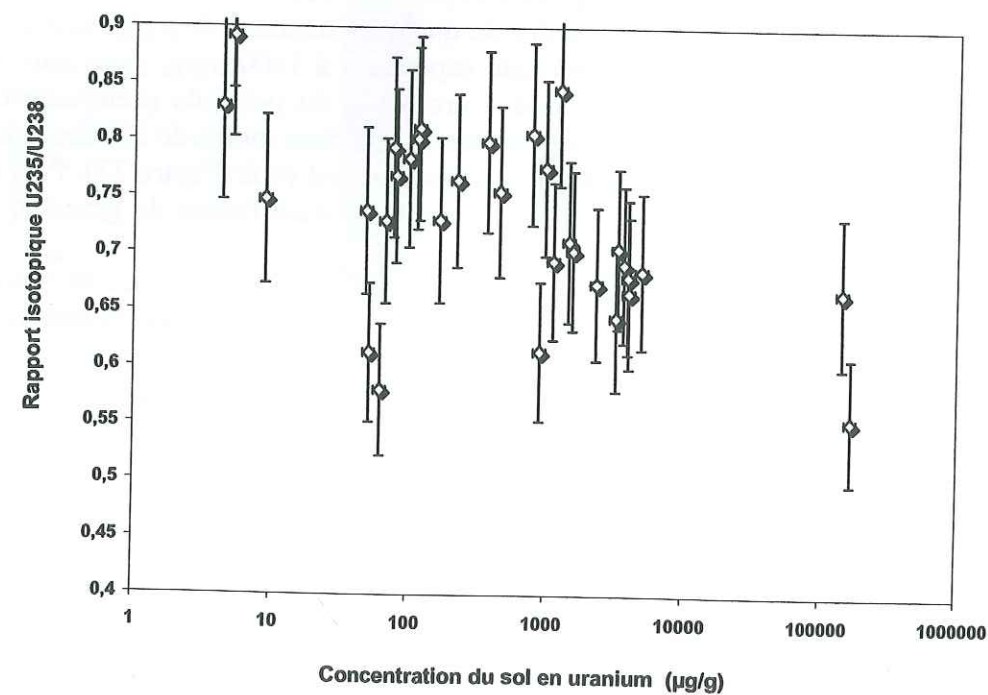


Figure 74. Relation entre la concentration totale en uranium et la valeur du rapport isotopique pour les sols du profil C1-N

SONDAGE C1-N

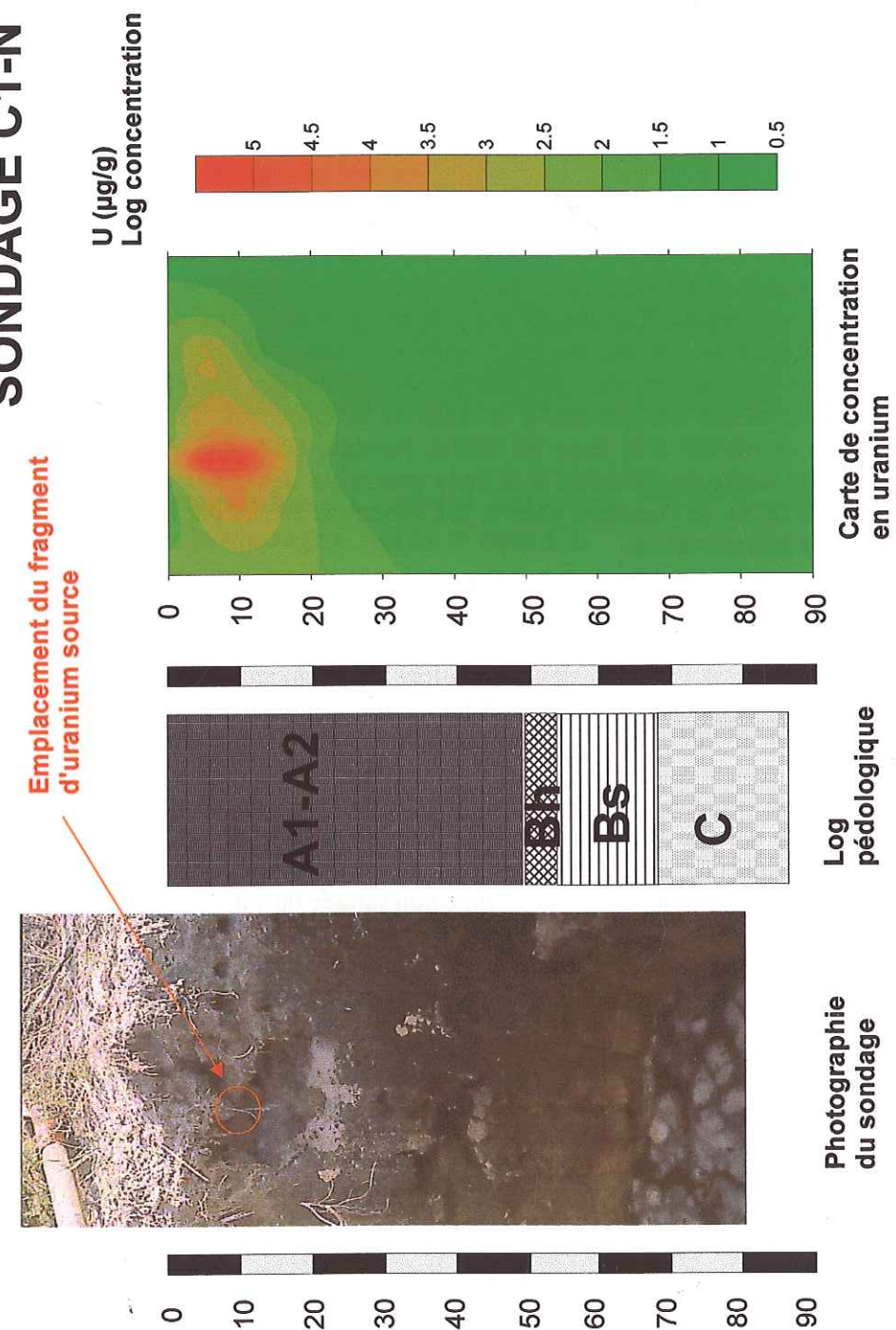


Figure 75. Profil de distribution de l'uranium dans le sondage non labouré C1-N de la zone C1. La cartographie de distribution est exprimée en log de la concentration en uranium ($\mu\text{g/g}$).

On remarque que la forte dispersion des valeurs de teneur en uranium dans le sol depuis des valeurs très basses (9 µg/g) jusqu'à des valeurs très hautes (> 100000 µg/g), se limite grossièrement aux 20 premiers centimètres du sol. Plus en profondeur, le profil est beaucoup plus stable, avec des valeurs plus basses proches de 10 µg/g.

Ce "seuil" de concentration très marqué dans le sol correspond à l'épaisseur de la zone du sol qui est régulièrement labourée à proximité des zones d'expérimentation. Ce labour ne nous permet pas de déterminer directement une distance moyenne de migration de l'uranium depuis la surface du sol sur la seule base de ces données.

Pour s'affranchir de cet effet de labour, nous avons réalisé un profil de concentration en uranium en fonction de la profondeur dans une zone non remaniée.

Ce profil de concentration en uranium dans le sol (sondage C1-N, voir localisation Figure 16 et résultats du profil Figure 75) est réalisé à la verticale d'un "fragment source" d'uranium métallique situé à entre 5 et 10 cm sous la surface du sol. La teneur en uranium est très élevée au contact immédiat du fragment source (jusqu'à 10⁵ µg/g dans les premiers millimètres de terre autour du fragment) mais décroît très rapidement pour retrouver des teneurs inférieures à 10 µg/g, (soit log [U]<1) à moins de 20cm du fragment. Ce schéma de distribution a déjà été observé dans un contexte et une problématique très proche, à la suite de la dispersion d'éclats d'uranium appauvri lors d'essais de munitions à la Base de Nellis, Nevada, USA (US Army Corps of Engineers, 1997). L'impact limité de l'uranium à la zone proximale des essais a été interprété comme une migration très faible de l'uranium dans le sol, fortement retenu par les réactions de sorptions à la surface des minéraux du sol.

Les observations quantitatives liées aux teneurs en uranium total sont confirmées par la répartition spatiale du rapport isotopique ²³⁵U/²³⁸U dans le sondage C1-N autour d'un fragment source d'uranium appauvri faiblement appauvri (²³⁵U/²³⁸U=0,55%) (voir Figure 76). La cartographie du rapport isotopique ²³⁵U/²³⁸U des échantillons de sol montre bien la localisation des valeurs les plus basses du rapport isotopique à la proximité la plus immédiate du fragment source d'uranium, et le retour rapide à une signature isotopique naturelle à moins de 20 cm du fragment.

On observe donc une distance moyenne de migration de l'uranium depuis un fragment source très faible, inférieure à 20cm. L'impossibilité de déterminer l'âge de l'enfouissement du fragment ne nous permet malheureusement pas d'estimer directement une vitesse moyenne de migration de l'uranium dans la partie supérieure de la zone non saturée du sol.

Néanmoins, on peut réaliser une approximation de cette vitesse en considérant une distance de migration de 20 cm et trois durées moyennes d'altération possibles pour le fragment d'uranium, en sachant que le site est en activité depuis une trentaine d'année.

Tableau 33. Estimation de la vitesse moyenne de migration de l'uranium depuis un fragment source pour trois durées moyennes d'altération hypothétiques.

Durée de l'altération (ans)	Vitesse moyenne de migration de l'uranium dans la zone insaturée du sol (cm/an)
30	0,66
10	2
1	20

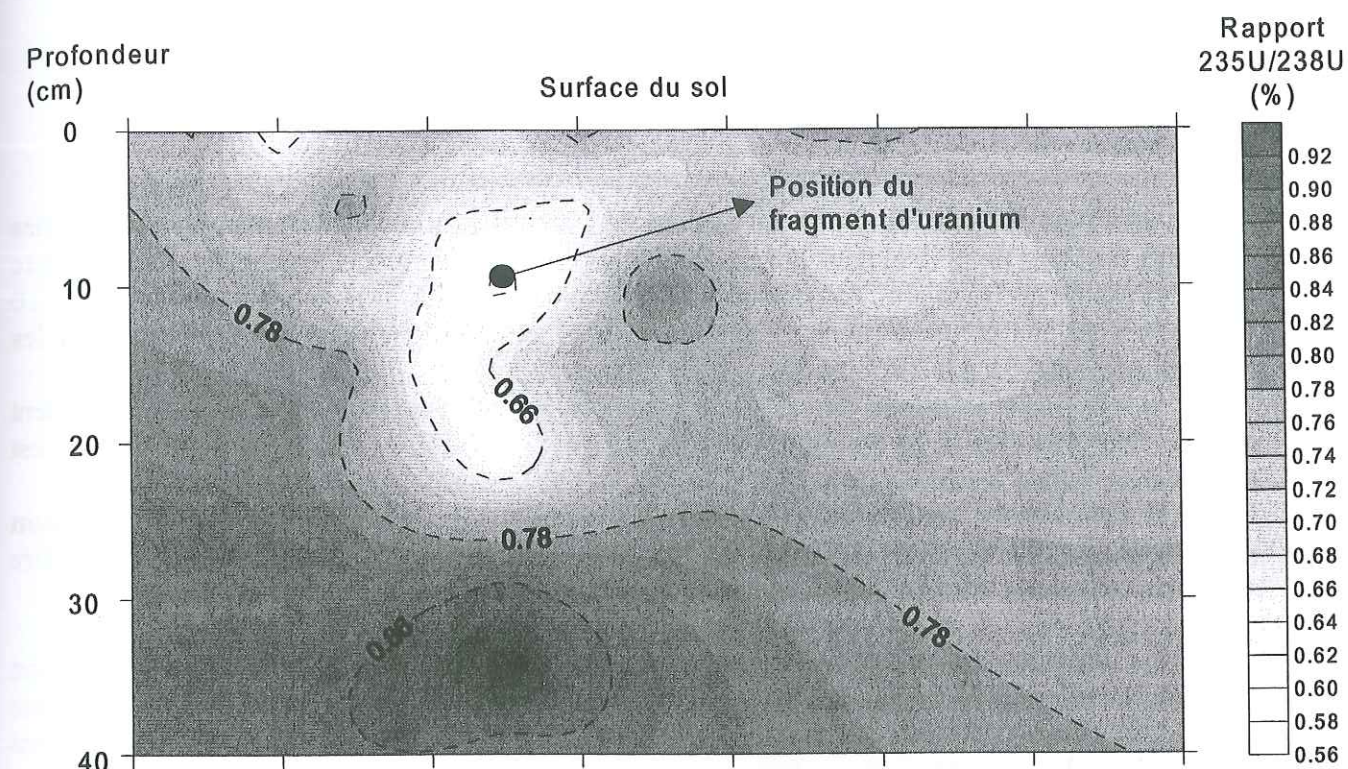


Figure 76. Cartographie du rapport isotopique ²³⁵U/²³⁸U autour d'un fragment source d'uranium dans le sondage C1-N de la zone C1.

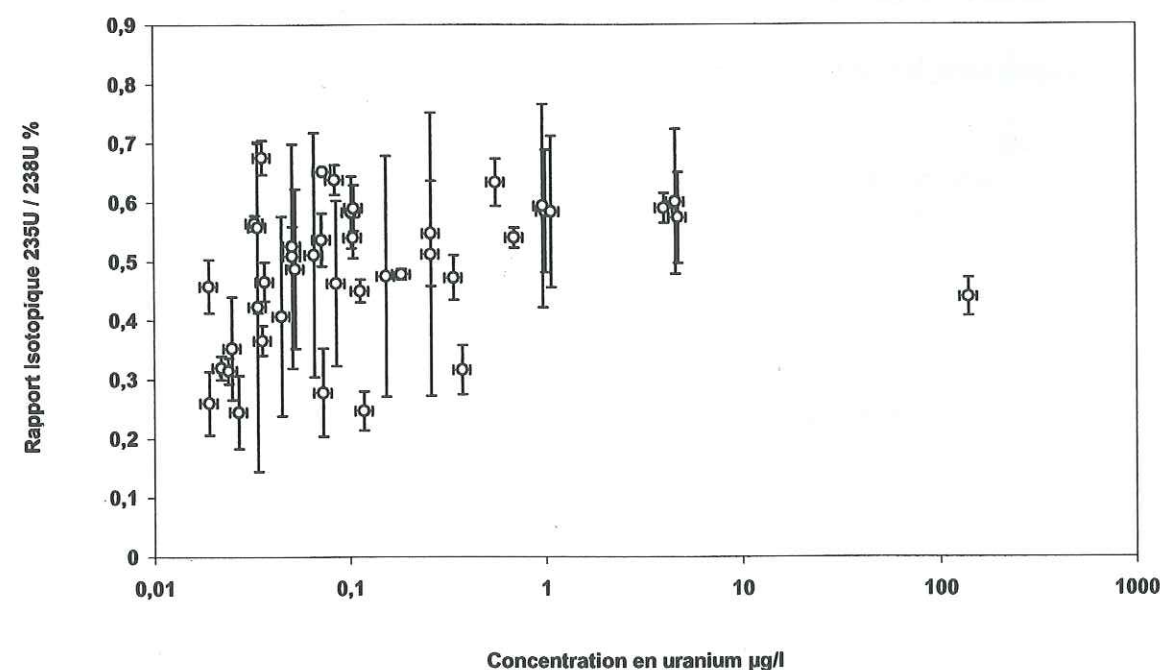


Figure 77. Comparaison du rapport isotopique ²³⁵U/²³⁸U des eaux de nappe avec la concentration totale en uranium. L'absence de corrélation peut s'expliquer par une homogénéisation importante des eaux souterraines.

b. Horizons profonds

On a montré (voir Figure 73) qu'en deçà de 20cm de profondeur la teneur en uranium des différents horizons du podzol dans la zone contaminée était uniforme, et proche de 10 µg/g. Cette teneur moyenne est très faible par rapport aux sols contaminés de surface, mais tout de même 10 fois supérieure aux concentrations moyennes du fond géochimique dans le sol, donné pour les horizons profonds dans le Tableau 32.

Les horizons profonds du sol de la zone contaminée montrent donc un enrichissement modéré, mais significatif, en uranium. Dans les horizons profonds du sol, un apport d'uranium est donc réalisé depuis la surface du sol.

Il existe donc un processus capable de transporter de l'uranium depuis l'horizon superficiel vers les horizons profonds du sol, jusqu'à au moins 1 m de profondeur, c'est à dire au niveau moyen de la surface de la nappe phréatique.

On remarque également que contrairement au cas du profil réalisé dans une station non exposée aux retombées des tirs (sondage C1-S, voir Tableau 32), on n'observe pas dans la zone contaminée d'enrichissement des horizons spodiques en uranium par rapport aux autres horizons du podzol (voir Figure 73 et Figure 75).

On n'observe donc pas d'accumulation particulière d'uranium au niveau des horizons spodiques Bh et Bs du podzol.

4353. Distribution dans les eaux souterraines

a. Concentration en uranium total

- Concentrations dans les eaux souterraines régionales

Des mesures du fond géochimique régional pour la nappe superficielle ont été réalisées dans l'exploitation agricole de qui jouxte le site au Sud-Est du TEE, ainsi qu'à l'église du Vieux Lugos, à une quinzaine de kilomètres au nord-est du site. L'ensemble des mesures réalisées lors des trois campagnes d'échantillonnage (octobre 1996, septembre 1997 et novembre 1997) est donné dans l'Annexe 9.

Tableau 34. Quelques valeurs régionales de concentration en uranium dans la nappe superficielle des Landes de Gascogne, exprimée en µg/l, d'après Guy et al. (1998) et Pili et al. (2001).

Lieu	U (µg/l)	Rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (%)
Exploitation de Mr. Durand	0.02 – 0.03	
Vieux Lugos	0.02	
Le Barp - CEA/CESTA Piézomètre PZ12	0.048 ± 0.0012	0.71 ± 0.07
Le Barp - CEA/CESTA Piézomètre PZ11	0.017 ± 0.0007	0.75 ± 0.16
Le Barp - CEA/CESTA Piézomètre P3	0.070 ± 0.002	0.65 ± 0.06

Période de crue (11/97)

Période d'été (10/96)

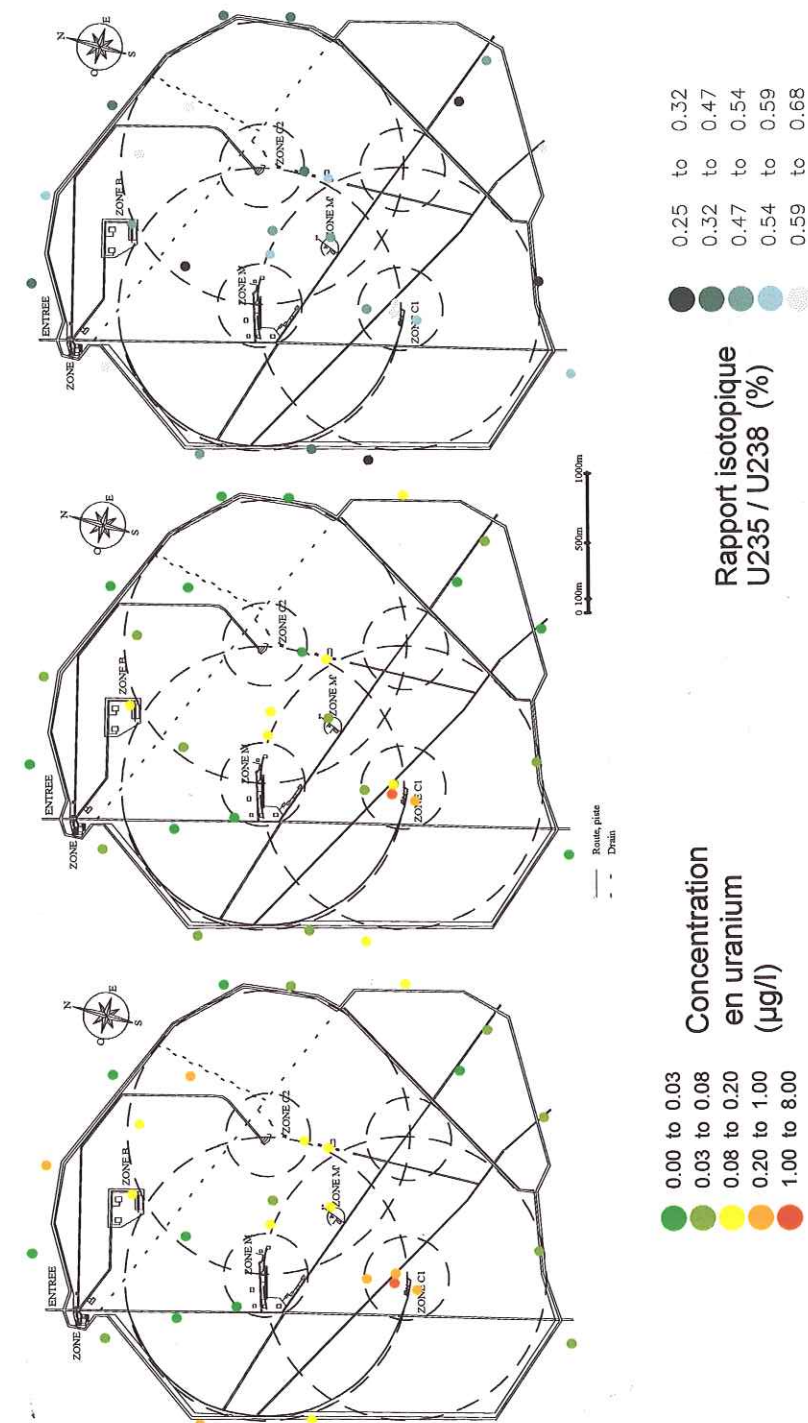


Figure 78. Cartographies de la concentration en uranium dans la nappe superficielle du TEE en période d'été (octobre 1996) et en période de crue (novembre 1997). Cartouche de droite : distribution spatiale des rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les eaux souterraines en période d'été (Oct. 1996)

Les concentrations du fond géochimique régional en uranium dans les eaux souterraines sont très basses, proches de 0.02 µg/l. Ces valeurs sont parmi les plus basses rencontrées dans les eaux naturelles (Reimann et de Caritat, 1998). Les valeurs du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ sont de l'ordre du rapport naturel, dans la limite de la précision des mesures.

- Concentrations dans les eaux souterraines du site

L'Annexe 10 présente l'ensemble des résultats d'analyses d'uranium réalisées sur les eaux souterraines du site, depuis les forages (voir Figure 2) et les mini-piézomètres de la zone C1. Une synthèse en est présentée dans le Tableau 35 et la Figure 78.

Tableau 35. Concentrations en uranium mesurées dans la nappe superficielle du TEE en période d'étiage et de crue.

Période d'étiage		
Eaux de la nappe superf. - hors zones C1,C2	0.02 – 0.25	µg/l
Eaux de la nappe superf. - zones C1, C2	0.1 – 150	µg/l
Période de crue		
Eaux de la nappe superf. - hors zones C1,C2	0.02 – 0.12	µg/l
Eaux de la nappe superf. - zones C1, C2	0.07- 50	µg/l

Les concentrations maximales sont rencontrées dans les piézomètres situés dans le champ nord du point C1, aux abords immédiats de la dalle de tir. Les concentrations y sont de l'ordre de 10 à 100 µg/l. Sur le reste du site, de fortes variations de concentration sont observées depuis des valeurs proches du fond géochimique régional jusqu'à des valeurs environ 10 fois supérieures. Ces valeurs de concentration élevées mesurées en champ lointain des zones d'essai (jusqu'à 3 km de la zone C1, dans le sens de l'écoulement de la nappe) **mettent en évidence la migration de l'uranium dans les eaux de la nappe superficielle**. Par exemple, les valeurs mesurées dans les forages A et D à 1 km en aval de la zone C1, et dans les forages 26 et 15 en aval de la zone C2 montrent des concentrations supérieures à 5 fois le fond géochimique régional, avec des variations annuelles des concentrations prononcées, avec des écarts d'un facteur 2 à 3.

b. Valeurs du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

La Figure 78 donne une répartition spatiale du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les eaux souterraines dans le site du TEE. Les valeurs mesurées se répartissent entre un pôle appauvri ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,3 \pm 0,1\%$) provenant de l'uranium appauvri des essais pyrotechniques, et un pôle naturel ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0,72\%$).

Ce mélange confirme l'influence de l'uranium déposé dans les zones d'essai sur la composition des eaux souterraines. Cette influence est sensible dans des forages distants de plusieurs kilomètres des zones d'essais C1 ou C2 où se localise le marquage en uranium.

Toutefois, la répartition spatiale des valeurs du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ est très désordonnée et on constate l'absence de corrélation nette entre la valeur de la concentration totale en uranium et le rapport isotopique (voir Figure 77). Ce désordre dans la répartition des valeurs

Toutefois, la répartition spatiale des valeurs du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ est très désordonnée et on constate l'absence de corrélation nette entre la valeur de la concentration totale en uranium et le rapport isotopique (voir Figure 77). Ce désordre dans la répartition des valeurs du rapport isotopique peut être une conséquence de l'homogénéisation de la composition des eaux souterraines, favorisée par le mélange entre les eaux de surface et eaux de nappe.

Ce marquage isotopique des eaux souterraines nous confirme l'existence d'au moins un mode de transport capable de transporter l'uranium sur de longues distances, depuis la surface du sol vers la surface de la nappe superficielle, puis sur de longues distances dans la nappe phréatique elle-même.

4354. Distribution dans les eaux de surface

Les données concernant les concentrations en uranium dans les drains et rivières des Landes de Gascogne sont mesurées sur la commune du Barp, à environ 30km au nord-est du TEE. Elles sont reportées dans le Tableau 39.

Tableau 36. Quelques valeurs régionales de concentrations en uranium dans les eaux de rivière et de mare dans les Landes de Gascogne, dans le bassin versant de la Leyre et du Bassin d'Arcachon, d'après Pili et al. (2001).

Lieu et (nature du prélèvement)	U (µg/l)	Rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (%)
Hourcade (rivière)	0.037 ± 0.002	0.68 ± 0.11
Lassieux (rivière)	0.079 ± 0.004	0.79 ± 0.08
Pont de Lamothe (rivière)	0.031 ± 0.002	0.73 ± 0.17
Lassime (mare)	0.011 ± 0.001	0.67 ± 0.24

Les valeurs du fond géochimique régional de concentration en uranium dans les eaux de surface sont compatibles avec celles mesurées dans la nappe superficielle, ce qui confirme la grande homogénéité chimique de ces différents réservoirs. Les concentrations dans les eaux de mare sont remarquablement homogènes, et légèrement plus basses que les dans les eaux courantes. Les valeurs élevées du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (aux alentours de 0,7%) signent le caractère naturel des eaux analysées.

Les drains du TEE ne s'amorcent qu'en période de crue, car ils assurent le drainage de la partie supérieure de la nappe superficielle en hautes eaux. Le Tableau 37 résume les valeurs des concentrations moyennes en uranium mesurées dans divers drains du site (voir Figure 17).

Tableau 37. Concentrations moyennes en uranium des eaux de drains du TEE en période de crue (période d'octobre 1996 à mars 1997).

Drain	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	nord C1
U (µg/l)	0.2 - 0.3	0.1 - 0.5	0.8 - 2.4	1.6 (*)	0.5 - 2	0.2 - 25

(*) une seule mesure

Les concentrations dans les drains sont significativement supérieures aux concentrations dans les nappes, et sont au minimum de l'ordre de 10 fois le fond géochimique régional. La concentration maximum (25 µg/l) a été mesurée en champ proche, au nord de la zone C1. Les concentrations à l'exutoire principal des eaux de surface du site (Q3) sont de l'ordre du µg/l, ce qui représente 50 fois le niveau moyen de concentration en uranium des eaux de rivières de la région.

La Figure 79 montre les variations corrélées de la teneur en uranium de divers drains du TEE en fonction de leur débit et de la pluviosité sur le site. La bonne corrélation que l'on observe entre le débit d'eau dans les drains, la pluviosité et la concentration d'uranium montrent le rôle majeur des drains dans le transport de l'uranium. Les mares de la zone C1 sont directement exposées aux retombées de fragments d'uranium. Les concentrations moyennes en uranium mesurées dans les mares de la zone C1 sont données dans le Tableau 38.

Tableau 38. Concentrations moyennes en uranium des eaux des mares dans la zone C1 du TEE (période d'octobre 1996 à mars 1997).

Zone C1, Mare :	nord	est(*)	sud (*) (**)
U (µg/l)	3.9 - 113	4.4	21.2

(*) une seule mesure

(**) temporaire

Toutes les valeurs mesurées dans les mares du site sont très significativement supérieures aux valeurs rencontrées dans les eaux des mares et étangs de la région, avec un enrichissement de l'ordre de 100 à 1000. Les concentrations observées dans les mares du site sont très proches des valeurs de concentration mesurées dans les drains.

- Concentrations dans les sédiments

Tableau 39. Teneurs en uranium dans les sédiments des mares et des drains, d'après Labrot (1996).

Lieu	Profondeur (cm)	U µg/g
Mare C1	0-10	121.0 ± 11.0
	10-20	14.0 ± 2.0
	20-30	58.0 ± 3.0
	30-40	12.0 ± 1.0
Mare C1 (carotte)	0-15	2.6 ± 0.3
	15-20	2.3 ± 0.2
	20-30	3.5 ± 0.5
Mare C2	0-10	12.1 ± 0.8
	10-20	1.9 ± 0.2
	20-30	29.0 ± 1.0
Drain près de la mare C2	0-15	11.0 ± 2.0
	15-20	1.1 ± 0.2
	20-30	29.0 ± 1.0
Zone C2	non précisé	14.0 ± 1.0
Zone B (référence)	non précisé	41.1 ± 7.4
Zone C1	non précisé	205.0 ± 19.0

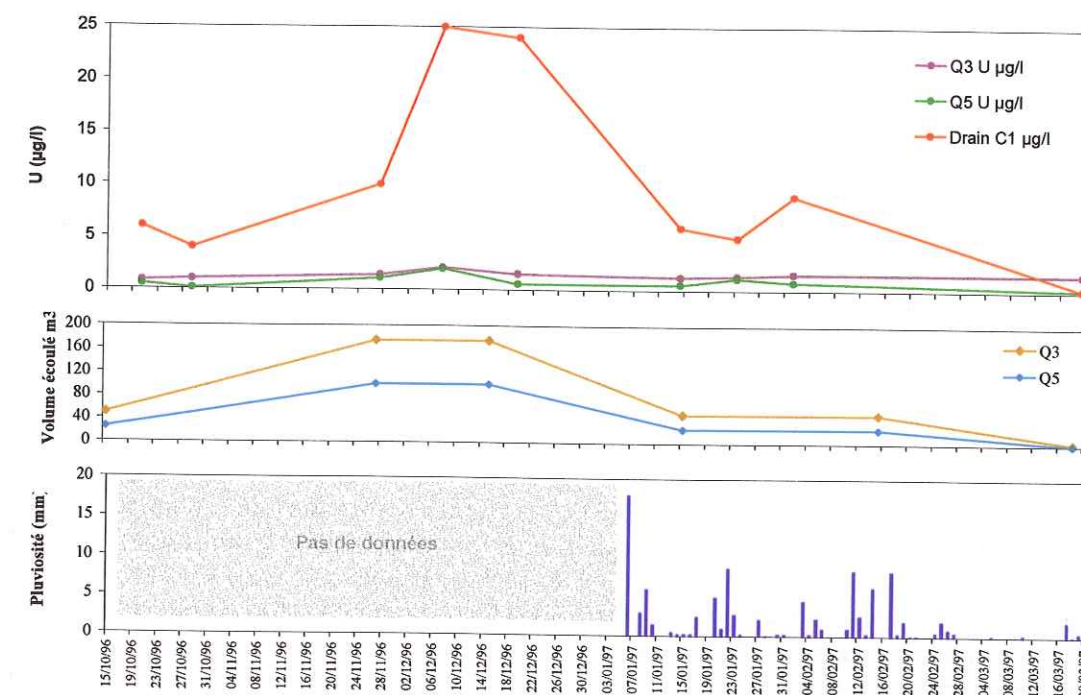


Figure 79. Concentration en uranium (µg/l) des eaux de drains aux points Q3, Q5 et dans le drain nord de la zone C1 ; en fonction du volume d'eau écoulé et de la pluviosité sur le site.

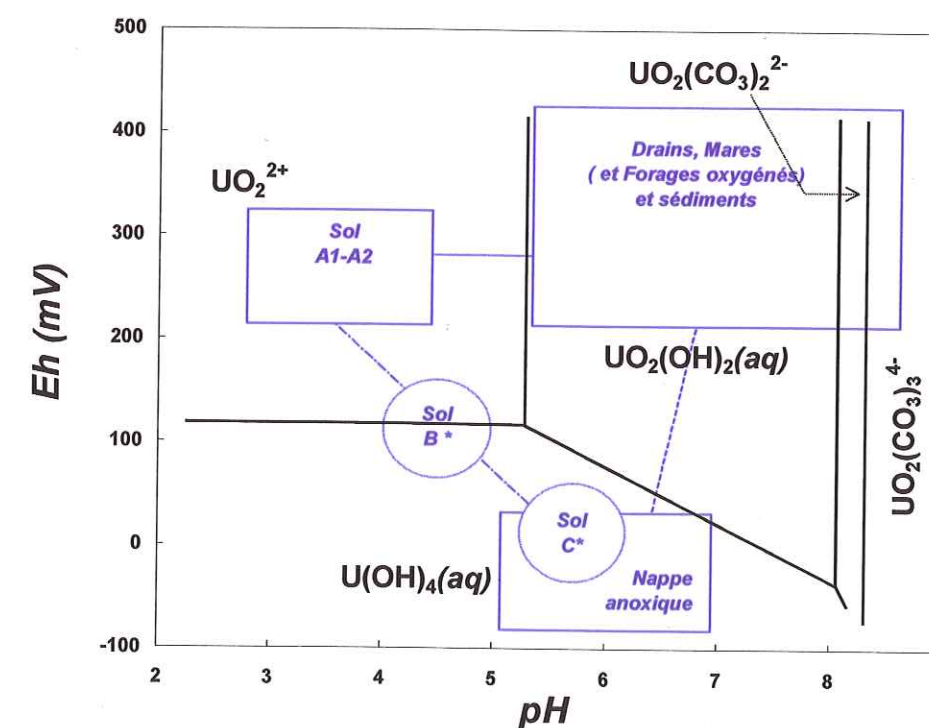


Figure 80. Diagrammes de prédominances de l'uranium dans un espace Eh-pH, avec indication des conditions propres à chaque compartiment du milieu naturel sur le site.

Les mesures de teneurs en uranium réalisées dans les sédiments de mares et de drains sur le site (Tableau 39) montrent que les teneurs en uranium des sédiments sont élevées, plus fortes que celles des sols hors des zones contaminées (voir Tableau 32) ou que celles des horizons profonds du sol en zone contaminée (voir Figure 73). Certains sédiments de la zone C1 montrent un enrichissement très fort en uranium (teneur > 200 µg/g).

On observe donc une immobilisation importante de l'uranium dans les sédiments des mares, et en particulier dans leur fraction organique (Labrot, 1996).

4355. Géochimie de l'uranium dans les eaux du podzol des Landes

Des calculs de spéciation et de solubilité de l'uranium dans les eaux du site ont été réalisés grâce au code EQ3NR (Wolery, 1992) appliqué à chacun des trois pôles géochimiques majeurs définis dans le Tableau 24. La composition en éléments majeurs des eaux du site étant très homogène entre les différents réservoirs (voir p.53), on a utilisé une eau (eau du forage F19) dont la composition moyenne est représentative des eaux du site (voir Annexe 4).

Les principales variables prises en compte dans les calculs de spéciation et de solubilité en solution sont : le pH, l'Eh et le taux de CO₂ dissous.

a. Equilibres de spéciation

Les courbes de prédominance des composés d'uranium à l'équilibre avec l'eau moyenne du TEE ont été calculées dans les conditions (pH, Eh) de chaque pôle géochimique du podzol des Landes, à savoir le sable de l'horizon A1-A2 de surface, les eaux souterraines et les eaux du réseau de surface. Les résultats sont présentés dans la Figure 81 et l'Annexe 11, et une synthèse de la spéciation est donnée en relation avec les caractéristiques des pôles géochimiques du site dans la Figure 80.

Lorsque le potentiel redox est égal à +350mV, le milieu est suffisamment oxydant pour qu'il n'existe que des espèces d'U(VI) solubles en solution. L'acidité importante des eaux interstitielles des horizons A1-A2 du podzol des Landes entraîne la prédominance de l'ion uranyle UO₂²⁺, avec présence minoritaire de la forme UO₂(OH)⁺ jusqu'à 27% à pH5. Dans le milieu plus neutre correspondant aux eaux de surface (drains et mares), l'espèce dominante est la forme dissoute de la schoepite UO₂(OH)₂ (aq). L'influence des carbonates pour les pH supérieurs à 7 se traduit par l'apparition progressive du complexe UO₂(CO₃)₂²⁻, jusqu'à plus de 40% d'abondance à pH8.

Lorsque le potentiel redox passe en domaine réducteur (cas Eh = +1 mV), l'U(IV) devient dominant pour des pH inférieurs à 5,2. La transition progressive U(VI)-U(IV) s'effectue entre Eh = +150 et +100mV (voir Annexe 11). Dans le domaine des eaux de nappe, pour des pH entre 5 et 7, la forme dominante d'U(IV) dominante est U(OH)₄ (aq). La dominance d'espèces solubles d'U(VI) n'est possible qu'au-delà de pH 7.5, sous la forme de schoepite dissoute, puis au-dessus de pH 8 sous forme de complexes carbonatés mobiles. Lorsque le potentiel redox diminue encore (voir diagramme à -50mV, Annexe 11), l'équilibre entre U(IV) et U(VI) se déplace vers les pH basiques et se réalise directement entre U(OH)₄(aq) et les formes carbonatées d'U(VI).

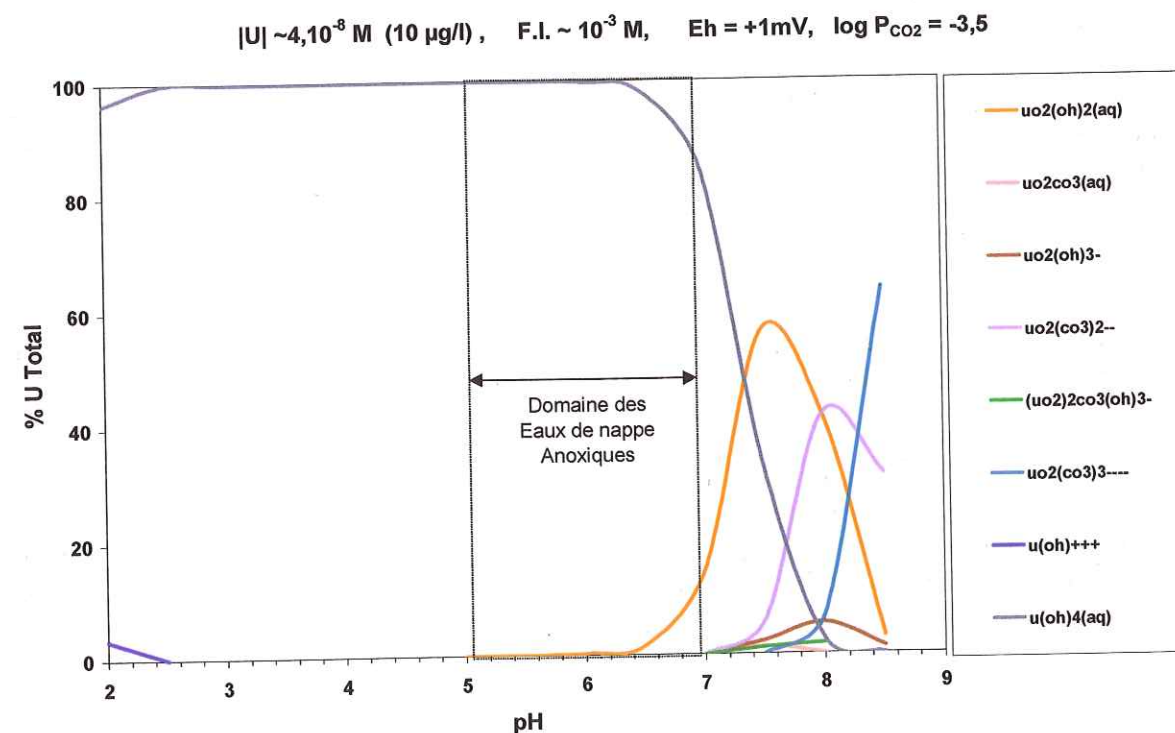
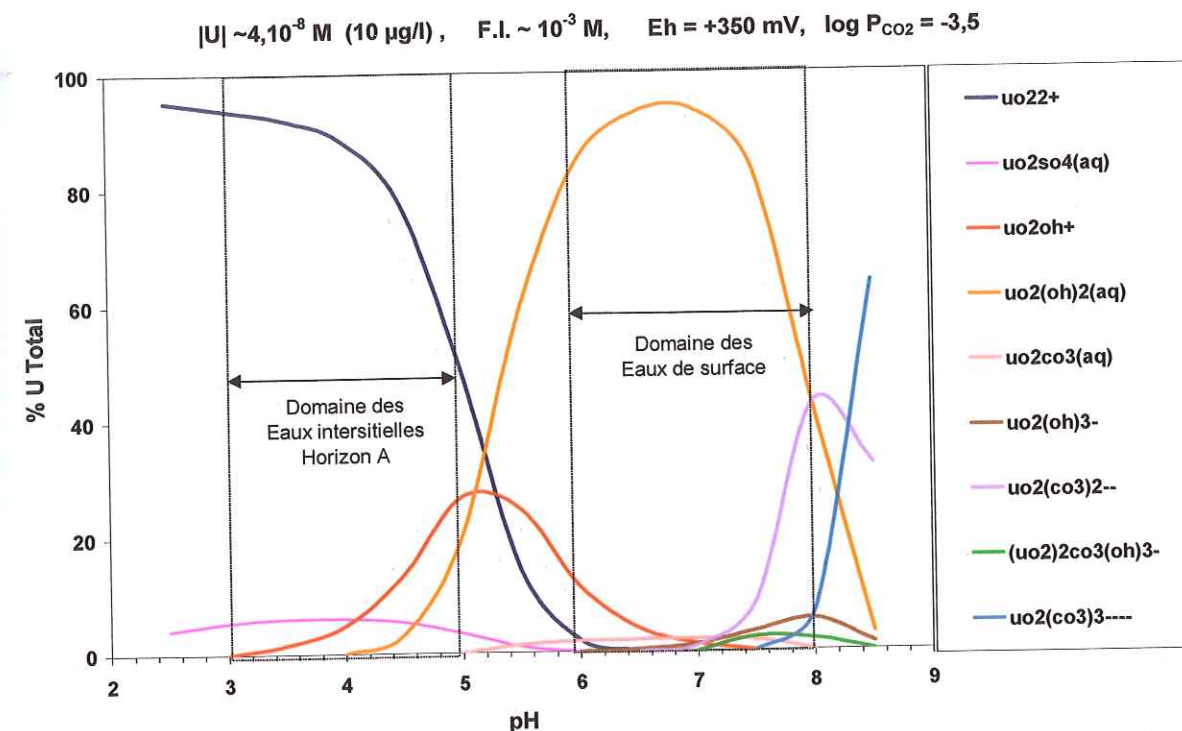


Figure 81. Diagrammes de prédominance de l'uranium à 25°C dans l'eau moyenne du TEE pour Eh = + 350 et +1 mV. Les domaines respectif des eaux de surface, de nappe et interstitielles pour l'horizon A sont représentés en pointillés.

Influence de la teneur en carbonates dissous

Ces calculs ont été réalisés pour une teneur en carbonates dissous dans l'eau à l'équilibre avec l'atmosphère ($\log P_{CO_2} = -3,5$). Si l'on considère l'accumulation de carbonates dans les eaux due à l'activité bactérienne dans les sols, on peut effectuer des calculs similaires en prenant une teneur en carbonates plus élevée, par exemple 10 voire 20 mg/l, teneurs classiques en carbonate dissous dans les eaux du TEE.

En milieu moyennement oxygéné et dans le cas de l'eau interstitielle acide de l'horizon A, la présence de 20 mg/l de carbonates dissous n'entraîne aucune conséquence sur la spéciation de l'uranium. Dans le cas des eaux de drain en pH neutre, la borne supérieure du domaine de stabilité de la forme dissoute de la schoepite $UO_2(OH)_2(aq)$ est légèrement décalée vers les pH acides, et l'abondance de cette espèce diminue au profit des complexes carbonatés de type $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, dont l'abondance relative passe de 1 à près de 20%. L'augmentation de la teneur en carbonates dissous entraîne alors une augmentation de la mobilité potentielle de l'uranium.

En milieu réducteur ($Eh = +1$ mV), l'augmentation de la teneur en carbonates n'a aucune incidence sur la stabilité de $U(OH)_4(aq)$.

Toutefois, lorsque le potentiel redox augmente ($Eh = +100$ mV par exemple), l'augmentation de l'abondance des complexes carbonatés (de 1,5 à 23%) provoque la régression des domaines de stabilité des formes oxydée $UO_2(OH)_2(aq)$ et réduite $U(OH)_4(aq)$ qui coexistent dans ces conditions.

b. Equilibres de solubilité

Les analyses des eaux ayant montré une concentration en phosphates dissous souvent inférieures aux limites de détection analytique⁵ ($<0,1$ mg/l), les phases les plus insolubles qui ont été retenues pour le calcul des équilibres de solubilité dans les eaux du TEE sont :

- pour l'U(VI), la schoepite $UO_2(OH)_2$
- pour l'U(IV), l'uraninite $UO_2(cr)$

Ces deux minéraux ont de plus été identifiés comme produits d'altération des fragments. Les calculs de solubilité, comme les calculs de spéciation, ont été réalisés sur le code EQ3NR (Wolery, 1992).

La Figure 82 représente l'évolution en fonction du pH et du potentiel redox de la solubilité de l'uraninite et de la schoepite dans une eau moyenne du TEE contenant 10 µg/l d'uranium, exprimée selon le logarithme du rapport de la constante d'équilibre de la réaction de précipitation sur le produit de solubilité $\log(Q/K_s)$. A 10 µg/l, teneur en uranium d'une eau du TEE significativement marquée par l'uranium des retombées, la précipitation de schoepite n'est pas réalisée. Le domaine d'existence des formes d'U(VI) est fortement réduit lorsque le potentiel redox diminue.

⁵ Analyse selon norme NF EN 1189

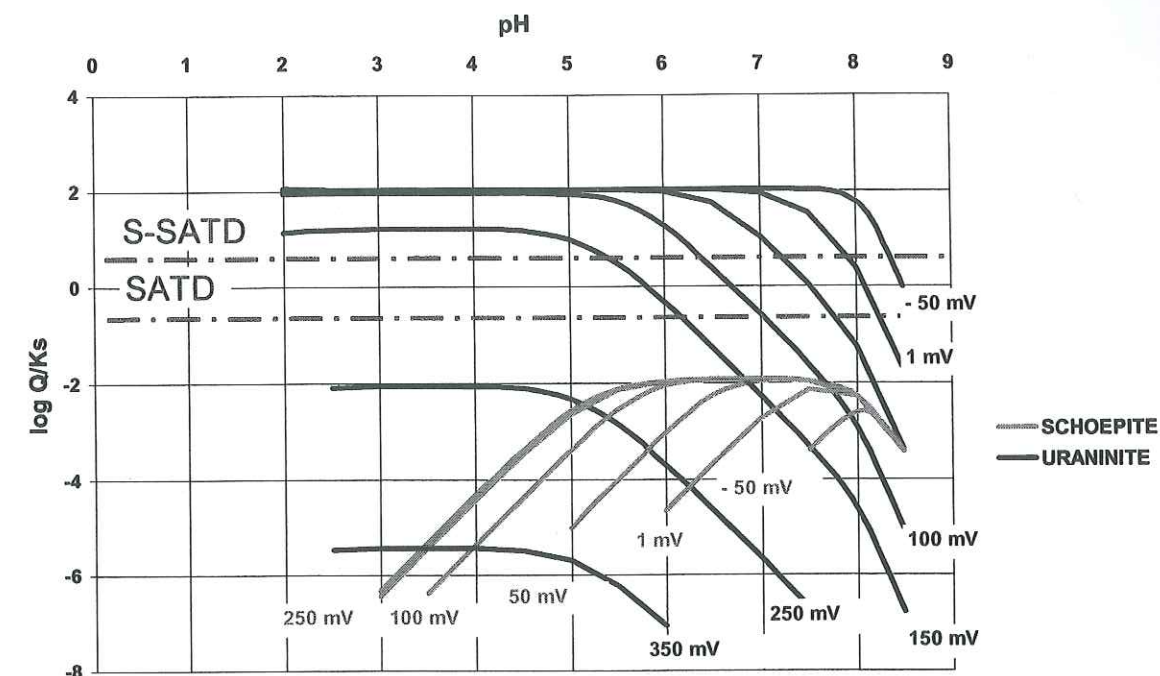


Figure 82. Equilibres de solubilité de la schoepite et de l'uraninite dans une eau moyenne du TEE contenant 10 µg/l d'uranium, en fonction du pH et du potentiel redox. La saturation est atteinte lorsque $\log(Q/K_s) > -0,5$, la sursaturation lorsque $\log(Q/K_s) > 0,5$.

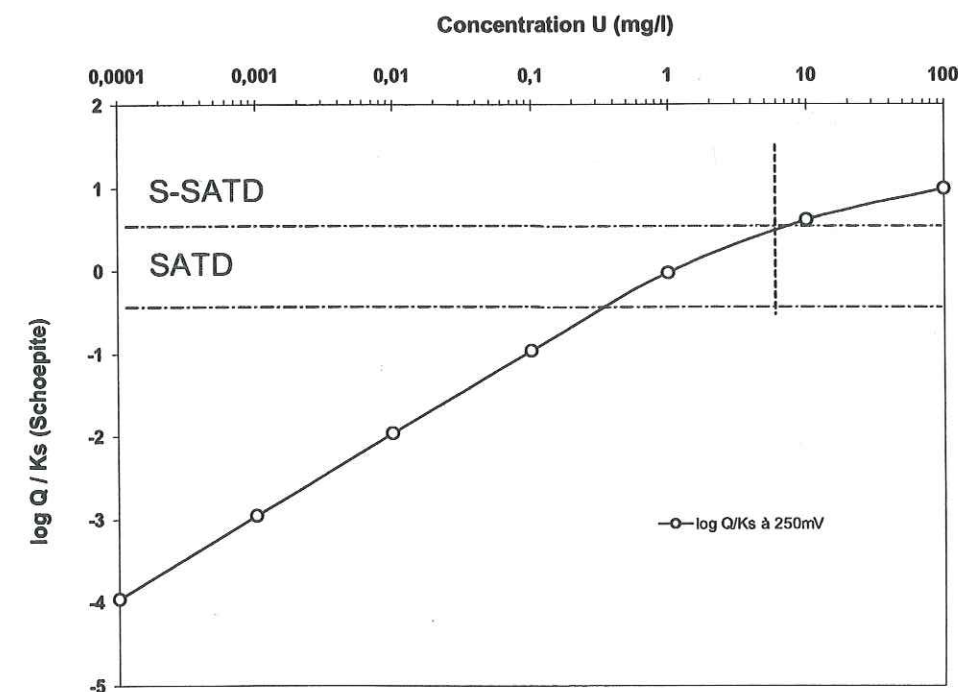


Figure 83. Influence de la concentration en uranium sur la précipitation de la schoepite dans les eaux de surface à pH 6, pour une teneur en carbonates dissous à l'équilibre avec l'atmosphère.

L'uraninite ne précipite pas lorsque le milieu est suffisamment oxydant, mais la saturation est atteinte très rapidement pour des pH inférieurs à 6, dès que le potentiel redox est de l'ordre de 150mV. Lorsque le potentiel redox devient de plus en plus réducteur, le domaine de pH où l'uraninite précipite s'étend progressivement jusqu'à pH = 8.5 pour Eh = -50mV.

Dans les conditions des eaux de surface ainsi que dans celles des eaux interstitielles des horizons de lessivage A1-A2 du podzol, les activités de l'uraninite et de la schoepite sont très faibles et on n'observe aucune précipitation. L'uranium s'y rencontre donc totalement sous forme dissoute, avec une forme moléculaire correspondant à la spéciation donnée dans le chapitre précédent. De plus, l'acidité des eaux interstitielles des horizons A du podzol est favorable à la mise en solution de la schoepite. Dans les conditions anoxiques des eaux de nappe, la schoepite ne précipite pas, mais l'uraninite précipite jusqu'à pH 8 environ.

Dans le domaine le plus oxydant du site, les eaux de surface, la précipitation de schoepite commence à pH 6 pour des concentrations de l'ordre de 1 à 10 mg/l (voir Figure 83). Pour des concentrations plus élevées en uranium dans les eaux les plus oxydantes, la spéciation de l'uranium est modifiée et les complexes carbonatés jouent un rôle plus important aux pH neutres (Grenthe et al., 1992).

Influence de la teneur en carbonates dissous

La Figure 84 présente l'évolution de la solubilité de la schoepite à 25°C dans les eaux de surface du TEE, pour un potentiel redox de 250mV, en fonction du pH et de la teneur en carbonates.

La solubilité de la schoepite en milieu décarbonaté est minimum à pH7, avec une concentration seuil de précipitation de l'ordre de 750 µg/l ($\log S = -5.5$ mol/l). En milieu carbonaté, la solubilité est minimum aux alentours de pH 5.5 à 6, et la schoepite précipite directement à partir de sa forme dissoute $UO_2(OH)_2(aq)$, pour des concentrations de l'ordre de 1 mg/l à 10 mg/l environ ($\log Q/K_s = 10^{-5.2}$ à $10^{-4.5}$ mol/l). L'augmentation progressive de carbonates dissous augmente la valeur de la solubilité pour des pH supérieurs à 5.5-6. A l'équilibre avec l'atmosphère, la concentration en carbonates dissous augmente de plusieurs ordres de grandeur au-dessus de pH 6 (courbe pointillée, Figure 84 - B). Ainsi, le passage d'un pH égal à 6 vers un pH égal à 8 dans les eaux de surface, provoque une augmentation de la solubilité de la schoepite d'un facteur 10.

Si la précipitation de l'uraninite est réalisée dans les horizons profonds du sol et dans la nappe anoxique, la précipitation de la schoepite ne se réalise que dans les zones fortement concentrées en uranium, comme par exemple la périphérie immédiate des fragments d'uranium métallique, participant ainsi à la formation du cortex d'altération.

Influence de la teneur en phosphates dissous

Dans le cas de la présence de phosphates dissous dans les eaux, l'insolubilité de l'uranium est beaucoup plus forte. Toutefois, les calculs réalisés pour une concentration en phosphates totaux de 0,1 mg/l, pour des pH acide à neutre (pH entre 4 et 7) et en condition oxydante à réductrices (Eh = 410 mV à 10mV), n'indiquent jamais de précipitation de phosphates d'uranyles, ni la prédominance d'une espèce phosphatée d'U(VI) à une hauteur supérieure à 10% de la quantité totale d'uranium en solution.

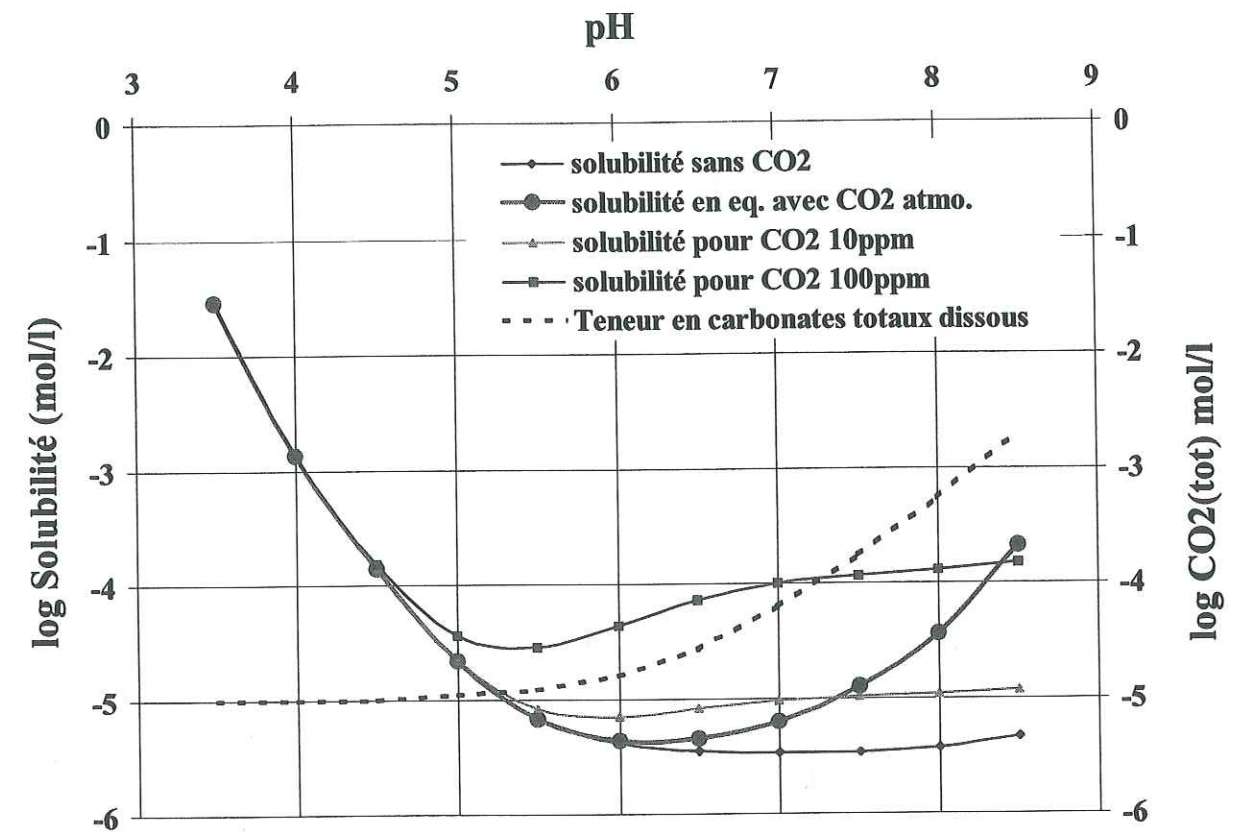


Figure 84. Evolution de la solubilité de la schoepite à 25°C, pour un potentiel redox de 250mV, en fonction du pH et des carbonates. (A) diagramme total (B) coupes particulières pour quelques concentrations en CO2 dissous.

44. DISCUSSION

441. LES ÉQUILIBRES REDOX ET DE SOLUBILITÉ DE L'URANIUM A LA SURFACE DU SOL, ET LEUR RELATION AVEC LA DYNAMIQUE DES ÉCOULEMENTS DANS LA ZONE NON SATURÉE

L'altération des éclats d'uranium métallique en dioxyde d'U(IV) est très rapide. Immédiatement après le tir, l'oxydation pyrophorique de l'uranium métallique dégage une chaleur importante. Les oxydes d'U(IV) et d'U(VI) issus de cette première phase d'altération sont impliqués, dès leur arrivée à la surface du sol, dans un processus d'altération météorique beaucoup plus lent (Guy et al., 1998; Killough et al., 1999). La source d'uranium à la surface du sol provoque l'enrichissement des eaux interstitielles en uranium par deux phénomènes étroitement liés à la fréquence des pluies et au degré d'humidité de sol : la dissolution oxydative du dioxyde d'U(IV) en hydroxydes d'U(VI), puis la solubilisation de l'U(VI) dans les eaux interstitielles.

L'apport d'oxygène depuis la surface du sol, sous forme dissoute ou gazeuse, dans un milieu acide (pH 3-4), relativement peu oxydant ($Eh < 400\text{mV}$) (car tamponné par les équilibres de dénitrification et de réduction des nitrates), et riche en fer ferreux, provoque l'oxydation de l'uraninite qui se dissout pour former des oxydes d'uranium de valence plus élevée (voir p.70). La consommation de l'oxygène durant la dissolution de l'uraninite crée localement un tampon redox favorable à l'apparition de conditions réductrices à proximité immédiate des fragments d'uranium solides (De Windt et van der Lee, 2000). La dissolution de l'uraninite est lente, et la quantité d'uranium présente en phase aqueuse dans le champ proche des éclats d'uranium ($< 10\text{cm}$) reste limitée par la précipitation d'hydroxydes d'U(VI). Les études de dissolution des fragments d'uranium réalisées au laboratoire (voir Figure 71) ont montré que sous flux d'eau continu, l'équilibre de dissolution est réalisé pour une concentration d'uranium en phase aqueuse de l'ordre de 1 mg/l . Les calculs de solubilité de l'uranium dans les eaux naturelles du site ont montré que la saturation en uranium d'une eau à l'équilibre avec la schoepite est atteinte aux environs de 1 mg/l (voir Figure 83 et Figure 84), à pH 6. Les processus de dissolution sont également favorisés par l'abondance d'éclats de granulométrie réduite (fraction $< 0,5\text{mm}$; voir Figure 69) dont la surface spécifique est importante (Guy et al., 1998). Dans ces conditions, la migration de l'uranium est limitée par la re-précipitation de schoepite à proximité immédiate du fragment d'uranium, et la distance de migration de l'uranium depuis le fragment source d' UO_2 est uniquement dépendante de la cinétique de précipitation de la schoepite (De Windt et van der Lee, 2000).

La précipitation de la schoepite est inhibée pour des pH plus acides, à l'équilibre avec les conditions du sable de l'horizon de surface A1-A2 ($\text{pH} = 3,5 \pm 0,5$) : la solubilité de la schoepite augmente jusqu'à environ 200mg/l et favorise potentiellement la migration de l'uranium, mais augmente aussi la quantité d'uranium sous forme soluble mobilisable pour les réactions de sorption dans le sol (Ragnarsdottir et Charlet, in press) ou de coprécipitation catalysée par les oxydes de fer (Bruno et al., 1995) (voir chapitre 442, p.201). Toutefois, la précipitation d'U(VI) est réalisée car on observe la présence abondante de schoepite dans le cortex d'altération des fragments d'uranium (voir Figure 70).

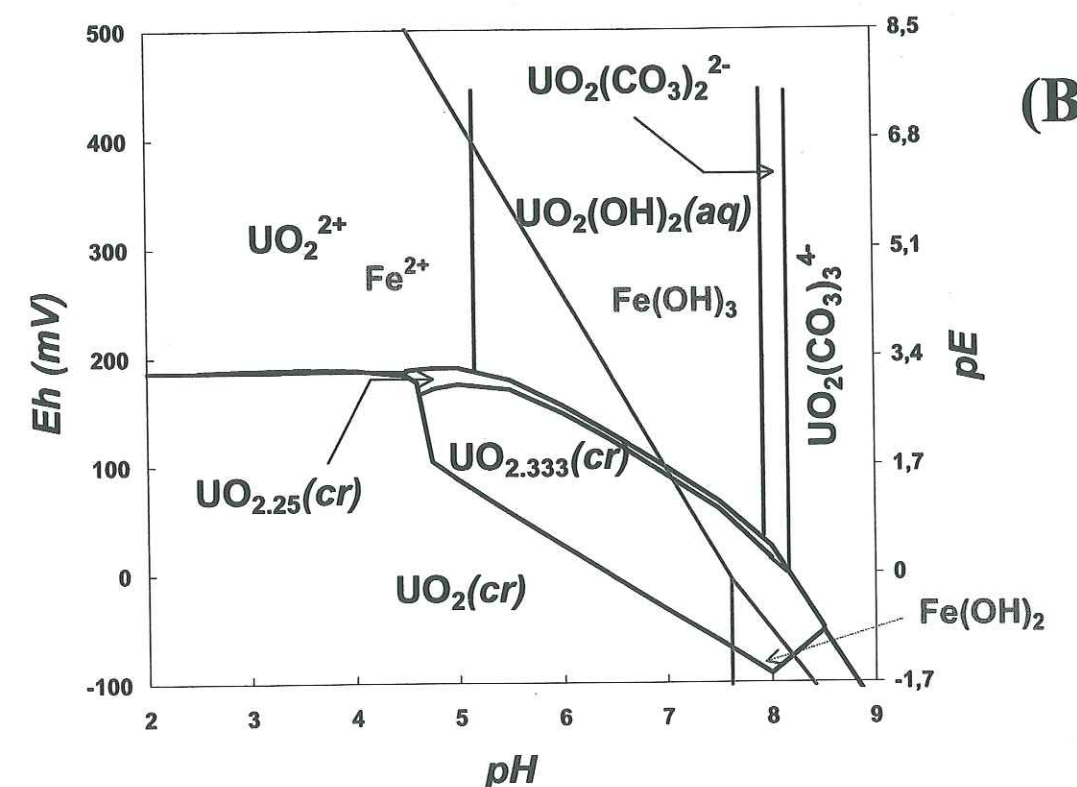
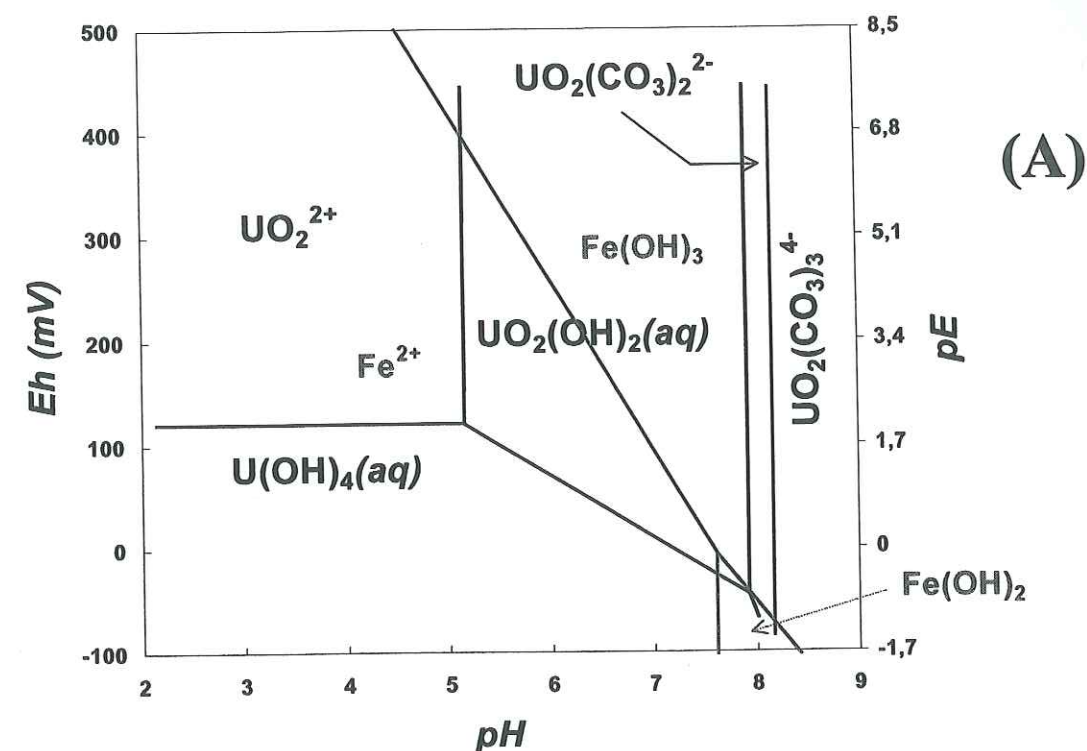


Figure 85. Diagrammes de prédominance comparés de l'uranium et du fer dans un espace Eh-pH sans (A) et avec (B) précipitation des phases solides, pour une concentration totale en uranium de $10\text{ }\mu\text{g/l}$ ($\sim 4 \cdot 10^{-8}\text{M}$) et à l'équilibre avec l'atmosphère ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}\text{ atm}$). La réduction de U(VI) par Fe(II) est possible dans un large domaine Eh-pH.

L'U(VI) ainsi formé est également candidat à la réduction par le Fe(II) (Lichtner, 1993) (voir Figure 85) surtout si cette réaction est catalysée par du Fe(II) sorbé à la surface de minéraux comme les oxydes de fer (Liger et al., 1999) ou les argiles de type smectite (Giaquinta et al., 1997). Cette réduction d'U(VI) en U(IV) très insoluble peut entraîner la re-précipitation de dioxydes d'U(VI) de type uraninite.

Les réactions d'oxydoréduction et de solubilité de l'uranium dans le sol sont donc fortement dépendantes de la disponibilité de l'oxygène dissout dans le sol. Cette disponibilité est liée à la vitesse des écoulements de l'eau dans le sol, mais aussi à la teneur en eau du milieu qui conditionne le volume de phase gazeuse disponible pour des échanges gazeux rapides avec l'atmosphère.

Toutefois, des limitations cinétiques sont imposées par certaines réactions (dissolution de l'uraninite et précipitation de la schoepite (2.10^{-5} mg/cm²/j, De Windt et van der Lee, 2000) qui nécessitent des temps de contact élevés entre l'eau interstitielle et l'éclat d'uranium (de l'ordre de 48 heures, voir chap.22 (p.69). Ces conditions sont parfois réalisées dans le podzol hydromorphe des Landes en raison du niveau potentiellement élevé de la nappe phréatique, qui peut provoquer, par remontée capillaire, une humidité importante dans les horizons supérieurs du sol pendant des durées de l'ordre de quelques heures à quelques mois, en période de crue. L'écoulement lent de l'eau dans le sable en régime de drainage après les épisodes pluvieux favorise donc la dissolution des fragments d'uranium.

Lors des épisodes pluvieux, ces eaux enrichies en uranium peuvent être diluées et entraînées rapidement en profondeur par le lessivage relatif à l'infiltration rapide de la lame d'eau de pluie.

La source d'uranium dans les eaux interstitielles du sol est donc fondamentalement rythmée par l'alternance rapprochée d'écoulements rapides et d'écoulement plus lents dans la partie supérieure du sol. Il est possible que cette dynamique irrégulière soit défavorable au déroulement des processus chimiques de dissolution ou de sorption qui sont limités par des cinétiques lentes et dont le temps caractéristique est supérieur à 48 heures.

Il est difficile de préciser, en l'absence de mesures directes, quelle sera la concentration en uranium de l'eau interstitielle au contact, ou dans la zone proche, d'un éclat d'uranium. Les concentrations importantes (jusqu'à 150 µg/l) mesurées dans la nappe superficielle, dans les piézomètres de la partie la plus contaminée de la zone C1 (le champ nord, en contrebas du remblai de la dalle de tir) lors d'une période de hautes eaux, montrent que ce processus de lessivage est important en champ proche. La dispersion très hétérogène des fragments d'uranium à la surface du sol est à l'origine de l'existence d'une multitude de "points sources" très localisés, et où la concentration en uranium des eaux interstitielles est potentiellement élevée.

Toutefois, la taille relativement réduite du volume d'eau du sol intéressé par les processus de dissolution, en comparaison avec le volume d'eau total disponible à un instant donné dans la zone insaturée du sol, est favorable à une dilution importante de l'uranium dans ces eaux. Les concentrations assez basses (de l'ordre du µg/l) mesurées dans les eaux de forages situés à environ 300m des "points chauds", ainsi que dans les drains de la zone C1, montrent la forte dilution de la concentration initiale en uranium dans la masse d'eau de la zone de recharge, ainsi que dans la nappe.

Sur la base de ces résultats, nous avons retenu une concentration moyenne en uranium de 100 µg/l dans les essais de rétention en réacteur fermé pour représenter la quantité d'uranium dans le milieu interstitielle disponible pour les réactions de sorption.

442. LE SABLE DES LANDES, MILIEU DE TRANSFERT DE L'URANIUM

L'uranium issu de la dissolution des fragments et solubilisé dans les eaux interstitielles est immédiatement disponible pour les réactions de sorption qui se déroulent à la surface des phases constitutives du sol.

Dans la partie supérieure du sol, l'écoulement de l'eau entre les épisodes pluvieux est caractérisé par un régime de drainage assez lent. Pour les teneurs en eau de l'ordre de 10%vol. rencontrées dans les parties supérieures du sol, la perméabilité est très réduite, de l'ordre de 10^{-6} m/s (voir la courbe de conductivité hydraulique Figure 42, p.111). Ceci est favorable à un temps de contact élevé (de l'ordre de quelques heures à quelques jours) entre les eaux interstitielles et les constituants solides du sol. L'évapo-transpiration importante sur le site (voir Figure 4) favorise la concentration des solutés dans l'eau interstitielle (Hudson et al., 1999). La baisse de teneur en eau des horizons sableux superficiels du sol, lors de cycles journaliers (Lakshmi et Wood, 1998; Yamanaka et Yonetami, 1999b), ou pendant les périodes estivales peut ainsi favoriser la précipitation de surface d'U(VI) lorsque la concentration en uranium de l'eau interstitielle arrive dans les limites de solubilité de la schoepite.

La précipitation de schoepite est donc un processus capable de provoquer l'immobilisation de l'uranium dans le sol. Ce processus reste toutefois susceptible de se produire uniquement dans les premiers 50 cm sous la surface du sol, et à proximité immédiate des éclats d'uranium, dans les eaux interstitielles localement enrichies en uranium par la dissolution du cortex d'altération des fragments métalliques. L'étude hydrologique de la zone insaturée nous montre que la teneur en eau à la surface du sol, si elle peut varier de plus de 10% vol. entre deux épisodes pluvieux, ne descend pas au-dessous de la teneur en eau résiduelle du sol, c'est à dire environ 2 à 3 %vol. d'eau. Dans ce cas, la dessiccation n'est pas réalisée dans les sables et la précipitation de schoepite dans le sol n'est probablement pas le processus majeur pouvant assurer la rétention de l'uranium dans le sol.

Les mouvements de matière dans les horizons supérieurs du podzol des Landes se caractérisent par un lessivage intense du sable, provoqué par l'acidité élevée de l'eau interstitielle due à la présence d'une végétation acidifiante. Ce contexte n'est pas favorable à l'abondance d'une phase particulière constituée d'argiles ou d'oxyhydroxydes de fer ou d'aluminium néoformés lors de la pédogenèse. On est toutefois en présence d'une phase argileuse résiduelle, dégradée et qui ne représente que moins de 5% de la masse des matériaux constitutifs du sol. On a vu que l'activité bactérienne du sol, favorable aux processus d'humification, est à l'origine de la présence de substances humiques minoritaires en masse dans le sol (< 1%) mais de surface spécifique très élevée. La sorption de ces substances humiques a lieu en conditions acide sur les grains de quartz du sable (Labonne-Wall et al., 1997), ainsi que sur les argiles (Kretzschmar et al., 1998; Shen, 1999a).

L'alliance des argiles et des substances humiques dans les agrégats du complexe absorbant est très favorable à la sorption de l'uranium, et donc à sa rétention importante dans le sable de l'horizon supérieur du podzol, comme il a déjà été observé dans un contexte pédologique identique (Barnett et al., 2000; Brown et al., 1998; Del Nero et al., 1999; Hsi et Langmuir, 1985; Syed, 1998):

Les substances humiques sont un complexe qui permet la réalisation de la sorption de l'uranium dans un sol argileux ou siliceux pour des pH inférieurs à 5 (Benes et al., 1998a; Labonne-Wall et al., 1997; Lenhart et Honeyman, 1999; Murphy et al., 1992; Murphy et al., 1999; Zeh et al.,

1997). Ce processus est responsable, dans les Landes de Gascogne, de la rétention importante de l'uranium observée dans l'horizon A, le plus acide, du podzol ($K_d > 2000$).

Les substances humiques existent sous deux formes différentes dans le sable des Landes :

- elles constituent avec les argiles un enrobage autour des grains de quartz
- elles participent à la formation d'un complexe absorbant argilo-humique sous forme d'agrégats à forte surface spécifique.

Chacune de ces deux entités peut prétendre assurer, dans les conditions acides du podzol, la sorption de l'uranium sur les substances humiques du sable des Landes. Il est possible de trancher sur l'importance relative de chaque entité en considérant les valeurs des coefficients de rétention sur les diverses fractions granulométriques du podzol. On a vu que la fraction $>100 \mu\text{m}$ du sable est constituée de grains de sable plus ou moins enrobés d'une matrice argilo-humique. En l'absence d'enrobage argilo-humique (nettoyage de la surface des grains par attaque acide), les valeurs de K_d sont très faibles ($K_d = 10$ à pH 4.1 et 6.5). La présence de l'enrobage argilo-humique ne modifie donc pas les valeurs du K_d de façon significative ($K_d = 20$ à pH 4.1, et 40 à pH 6.6).

Lorsque l'on compare ces valeurs avec celles du K_d sur le sable pris dans la globalité ($K_d = 750$ à pH 4.1 et 2000 à pH 6.5), on montre que le rôle de l'enrobage des grains est très limité dans le contrôle de la rétention de l'uranium dans le sable de l'horizon superficiel. Par contre, le K_d mesuré dans les fractions fines ($< 50 \mu\text{m}$) ($K_d = 2200$) et organique ($K_d > 20000$) du sable, dont la chimie est fortement tamponnée par les acides humiques (pH = 4.1), correspondent parfaitement au coefficient de rétention mesuré dans le sable total. C'est donc le complexe absorbant présent dans la fraction fine, et en particulier dans la fraction organique de ce complexe, qui contrôle la rétention de l'uranium dans l'horizon superficiel du podzol.

La mesure des coefficients de rétention sur le sable de l'horizon A a donc permis de montrer que :

- l'uranium est fortement retenu à la surface du complexe argilo-humique, qui constitue la fraction fine ($< 50 \mu\text{m}$) du sable
- au sein de cette fraction, ce sont les substances organiques (séparées par densité) qui ont la capacité de rétention de l'uranium la plus élevée ($K_d > 25000$)

Les substances humiques du podzol des Landes assurent donc la rétention de l'uranium au sein du complexe argilo-humique résiduel. Cette rétention se caractérise par une capacité de sorption importante du complexe absorbant. En effet, la linéarité des isothermes de sorption montrent que même pour des solutions aqueuses concentrées en uranium (à hauteur de $500 \mu\text{g/l}$), pour un temps de contact de 24 heures et pour un pH à l'équilibre avec chaque horizon du podzol respectivement (depuis pH 4 pour l'horizon A, jusqu'à pH 6 pour l'horizon C), la saturation des sites de sorption du sol n'est visiblement pas atteinte.

Les cinétiques de complexation, en particulier sur les substances humiques, étant rapides (de l'ordre de quelques heures, Braithwaite et al., 2000); le contexte hydrologique de la zone insaturée est favorable à la rétention de l'uranium dans le sol par adsorption.

L'ensemble de ces résultats laisse présager une migration très limitée de l'uranium depuis les fragments-sources métalliques. On peut traduire le coefficient de rétention de l'uranium K_d dans le sol en terme de retard apparent R_d de son transport par rapport à celui de l'eau :

$$R_d = 1 + \frac{\rho_{as} \cdot K_d}{\theta} \quad \text{Équation 20}$$

où ρ_{as} est la densité sèche apparente du sol, et θ la teneur en eau volumique.

La teneur en eau du sol dans les horizons superficiels est soumise à des variations journalières liés aux processus d'évaporation et à l'infiltration des eaux de pluie. On peut néanmoins retenir une teneur en eau moyenne du sol d'environ 20%, pour une porosité moyenne de 36%. Dans ce cas et pour un K_d de 2000, le retard moyen de l'uranium est d'environ 3500. L'infiltration d'une lame d'eau annuelle d'environ 300mm de pluie dans un sol dont la teneur en eau est de 20% indique une distance de migration de l'eau dans la zone insaturée d'environ 1500 mm/an. Dans ces conditions chromatographiques de transport de l'uranium et en l'absence de transfert préférentiel, on ne devrait pas observer une migration de l'uranium supérieure à environ 1 mm/an, soit une distance de migration de 3cm en 30 ans d'exploitation du site.

Le profil de concentration réalisé dans les sols de la zone contaminés non remaniés par le labourage nous a montré au contraire une migration de l'uranium de l'ordre de 20 cm, sur une durée maximale de 30 ans.

L'approche par laquelle on suppose un milieu homogène et un coefficient de partition constant sous-estime donc clairement la migration de l'uranium dans le sol. De plus un transport de l'uranium basé sur la seule existence des processus de sorption caractérisés plus haut est incapable d'expliquer l'enrichissement des horizons profonds du sol (~1 m de profondeur) dans la zone contaminée en uranium, d'un facteur 10 par rapport aux teneurs rencontrés dans les mêmes horizons dans les sols de la région.

Ces résultats nous montrent le déficit d'un modèle de K_d unique dans l'estimation de schéma de transport global de l'uranium sur le site. Les études de transport expérimental en milieu saturé ont montré, sur le même sable, que la migration de la majorité de l'uranium injecté dans le milieu ne dépasse pas 2 cm en 8 jours. Sachant que l'essai de migration est réalisé à saturation, pour une vitesse de fluide de 4cm/h, et que la vitesse moyenne d'infiltration de l'eau dans le sol est de 1500mm/an, 8 jours d'écoulements dans la colonne représentent environ 30 ans d'écoulement sur le site. On fera l'hypothèse que la vitesse d'écoulement dans la colonne n'introduit pas de biais dans la réalisation des cinétiques d'adsorption. Cette hypothèse se justifie par les observations réalisées sur des sols podzolisés, montrant des cinétiques de sorption accomplies en quelques heures seulement (Barnett et al., 2000). Cette hypothèse permet de considérer le modèle de transport en colonne comme un modèle réduit représentant 30 ans de migration sur le site. Dans ce cas, on observe une migration de 2 cm en 30 ans. Cette distance de migration est compatible avec les calculs théoriques données par le modèle du K_d .

Le modèle expérimental, réalisé en conditions géochimiques constantes, représente donc de façon correcte une migration de l'uranium contrôlée par un processus de sorption dans le complexe argilo-humique. Le processus de migration ainsi modélisé, efficace à très courte distance, montre un ordre de grandeur de migration compatible avec la migration fortement limitée de l'uranium observée sur le terrain.

On met donc en évidence l'existence d'au moins deux processus de transport de l'uranium dans le sable des Landes :

- un processus de transfert lent (temps caractéristique de l'ordre du jour) contrôlé par des réactions de sorption de l'uranium sur les matériaux du complexe absorbant, responsable d'une migration de l'uranium limitée aux premiers centimètres de sol autour du fragment source
- un processus de transfert rapide (temps caractéristique de l'ordre de l'heure) et efficace sur de longues distances, responsable des concentrations supérieures au fond géochimique rencontrées dans la nappe superficielle (~ 1 µg/l. max.) et dans le réseau de drainage (~ 1 µg/l max.) à plusieurs kilomètres de la source d'uranium.

Des éléments de réponses sur ce deuxième mécanisme de transport ont été apportés par les résultats obtenus sur les essais réalisés en fond géochimique constant, qui ont révélé le rôle clef des substances humiques dans l'existence d'un processus de transport plus rapide, mais qui n'intéresse qu'une fraction de l'uranium disponible.

443. MOBILITÉ DES SUBSTANCES HUMIQUES ET TRANSPORT DE L'URANIUM

Les études de sorption ont confirmé le rôle majeur que jouent les substances humiques de la fraction granulométrique "fine" (< 50 µm) et de la fraction colloïdale (< 0,45 µm) dans la rétention de l'uranium. Dans l'hypothèse où la fraction humique du sol est immobile, il est clair que la sorption de l'uranium sur les substances humiques entraîne l'immobilisation de l'uranium dans le sol. Ces études statiques ont été confirmées par des études dynamiques en colonnes, où on a pu mettre en évidence le rôle des substances humiques dans l'immobilisation de l'uranium dans le sol au travers de la comparaison d'essais de transport réalisés en l'absence, puis en présence, de substances humiques.

Les substances humiques sous forme de colloïdes indépendants ou de couvertures présentes à la surface des particules minérales adsorbent U(VI) dans la gamme de pH entre 4 et 7. On a montré (voir Chapitre 3) la sensibilité des complexes argilo-humiques, ainsi que des enrobages humiques des grains, aux variations de pH et de force ionique dans le sol. On a également discuté des conditions qui favorisent selon le cas la mobilité ou l'immobilisation des colloïdes humiques dans le milieu naturel du podzol landais.

La complexation très forte de l'U(VI) par les substances humiques dans la gamme de pH entre 4 et 7 (Laszak, 1997; Lesourd-Moulin, 1985; Zeh et al., 1997), et la très forte mobilité potentielle de ces ligands organiques, impliquent qu'il doit exister un transport d'une fraction de l'uranium qui soit contrôlé par les processus de transport propres aux colloïdes humiques.

Le transport réactif de l'uranium sur un sable de quartz, en l'absence de substances humiques, à pH 6 et en conditions hypoxiques (Eh ~ 350 mV) montre un retard de 15 de l'uranium sur le traceur de l'écoulement. Cette valeur du retard peu être rapprochée de celles

obtenue par Gabriel (1998) et Nitzsche et Merkel (1999) dans des conditions géochimiques proches, et peut s'interpréter par une faible sorption de l'uranium à la surface de la silice.

En présence de substances humiques dans une colonne de Sable des Landes, on n'observe pas de restitution massive de l'uranium, même après le renouvellement de 100 volumes d'eau dans la colonne, et une migration de l'uranium limitée aux premiers centimètres de la colonne. Dans des conditions géochimiques très proches, Barnett et al. (2000) trouvent des retards variant entre 1000 et 2000. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les nôtres. En première approximation, le transport réactif de l'uranium en présence de substances humiques confirme la forte rétention de l'uranium dans le sol.

Une augmentation faible mais régulière de la concentration en uranium dans l'effluent de la colonne après l'injection du traceur a été interprétée comme résultant d'un lessivage continu des complexes organiques porteurs d'uranium sous l'effet d'un contraste d'acidité entre le sol et l'éluant du traçage.

Les essais de transport réactif en fond géochimique constant et en présence de substances humiques apportent donc deux résultats visiblement contradictoires :

- la présence d'acides humiques colloïdaux renforce les capacités de sorption du Sable des Landes
- la présence de substances humiques colloïdales est à l'origine de l'apparition d'un transport rapide, mais d'ampleur limitée, de l'uranium.

On peut comparer ces résultats avec ceux obtenus par plusieurs auteurs dans des essais de transport réactif du césium, de l'euporium ou de l'américium en présence de substances humiques (Artinger et al., 1998; Lührmann et Noseck, 1998; Nagao et al., 1998; Randall et al., 1994; Saiers et Hornberger, 1996; Warwick et al., 2000). Ces essais sont réalisés en conditions géochimiques constantes, l'éluant du traçage étant à l'équilibre avec le matériau sableux de la colonne. Dans ces études, la complexation du radionucléide sur les complexes organiques ou argileux colloïdaux provoque une percée précoce après transfert dans une colonne de sable. La diminution du retard du radionucléide est interprétée par l'existence d'un transport rapide des radionucléides complexés par les ligands colloïdaux argileux ou humiques. Seule une fraction de la quantité totale de radionucléides est impliquée dans ce transport. Cette fraction varie avec la nature du ligand (Nagao et al., 1998), la présence de sorption irréversible des complexes nucléides-colloïdes à la surface du sable (Lührmann et Noseck, 1998; Randall et al., 1994), la cinétique des réactions de sorption (Artinger et al., 1998; Warwick et al., 2000) et la force ionique du milieu (Saiers et Hornberger, 1999).

Ces résultats sont cohérents avec les nôtres. Le bilan de masse réalisé sur l'essai de transport en fond géochimique constant a montré que seulement 10% environ du stock d'uranium potentiellement mobilisable participait effectivement au processus de transport "anticipé". Dans un premier temps et par analogie, on peut donc faire l'hypothèse qu'une partie du transport de l'uranium est réalisé par un transport de complexes urano-humiques peu réactifs sur la matrice sableuse. L'essentiel du transport de l'uranium étant contrôlé par une sorption irréversible sur les substances humiques liées au complexe absorbant du sol.

Ces résultats vont dans le sens de ceux obtenus par lessivage d'une roche gréseuse en colonne, en présence de ligands organiques (Read et al., 1998). Cette étude avait montré que l'extraction des ions uranyles pré-adsorbé sur la roche est limitée, démontrant ainsi la forte irréversibilité de la sorption de l'uranium sur le grès.

Les essais de transport avec perturbations de la force ionique du milieu ont apporté deux résultats supplémentaires :

- on observe une corrélation très forte entre le transport des substances humiques et celui de l'uranium
- le transport de l'uranium est sensible aux variations de la force ionique, processus connu pour contrôler le transport et la déposition des colloïdes par condensation ou décondensation des chaînes polymères (Harmand, 1996; McDowell-Boyer et al., 1986; McDowell-Boyer, 1992; van der Lee, 1997)

On a montré que le type de perturbation apportées au milieu (augmentation ou diminution de la force ionique du milieu, ou du pH) conditionne la déposition, ou la remobilisation des substances humiques dans le sable des Landes (voir Chap. 3). On a également montré que les caractéristiques des courbes de percée des colloïdes humiques indiquent un rôle important de la taille des colloïdes. On observe en particulier une sortie précoce des colloïdes par rapport au traceur de l'eau par exclusion hydrodynamique, ainsi qu'une traînée cinétique importante en fin de restitution.

De nombreux auteurs ont montré l'existence de ces phénomènes dans le transport des substances humiques colloïdales (McDowell-Boyer et al., 1986) et des radionucléides qu'elles complexent (Artinger et al., 1998; Lührmann et Noseck, 1998; Randall et al., 1994; Warwick et al., 2000), ainsi que l'effet du pH et de la force ionique sur leur déposition dans les sols (Saiers et Hornberger, 1999).

Une force ionique élevée dans le milieu aqueux favorise la déposition des colloïdes humiques dans la matrice sableuse (McDowell-Boyer, 1992; Saiers et Hornberger, 1999), mais aussi pour diminuer la sorption du radionucléide sur la matrice, par compétition de ce radionucléide avec les ions Ca ou Na présents à haute concentration dans la solution aqueuse (Saiers et Hornberger, 1999). Ces deux processus sont antagonistes, mais en présence d'acides humiques la rétention du radionucléide dans la matrice sableuse est contrôlée par les processus de déposition colloïdaux (Saiers et Hornberger, 1999).

A l'inverse, une force ionique faible du milieu aqueux est favorable à la décondensation des colloïdes en entités de petite taille, donc favorable à un transport colloïdal plus efficace (Saiers et Hornberger, 1999).

Le rôle du pH dans le transport colloïdal des radionucléides est double :

- premièrement, il contrôle la complexation du radionucléide par les colloïdes humiques, la sorption des colloïdes sur les surfaces des grains du sable, et la compétition éventuelle des ligands organiques avec des ligands inorganiques présents dans le milieu (cas des ligands carbonatés, pour des pH supérieurs à 8).
- l'augmentation de l'acidité du milieu exprime l'augmentation de la quantité d'ions H^+ dans le milieu. A une augmentation de l'acidité du milieu correspondra donc aussi une augmentation de la force ionique, dont les effets ont déjà été discutés.

L'ensemble de cette phénoménologie du transport colloïdale est largement décrite dans la littérature (van der Lee et al., 1994), mais s'adresse toujours à des essais de transport à l'équilibre avec la matrice sableuse, et en l'absence de perturbations des conditions géochimiques du milieu.

Les travaux de Gabriel (1998) ont montré l'importance des processus de désorption de l'uranium lors d'augmentations brutales de force ionique dans le milieu, en l'absence de colloïdes. L'importance d'une baisse de la force ionique du milieu sur la remobilisation des colloïdes déposés dans le milieu poreux a été montré par McDowell-Boyer (1992).

Les courbes de percée de l'euporium en présence de colloïdes humiques (voir Figure 29) (Warwick et al., 2000) dans une colonne de sable quartzueux montrent l'influence des colloïdes sur le transport de l'euporium. Lors de la phase de désorption, le rinçage de la colonne par une solution non dopée en colloïdes et en euporium doit se traduire, dans le milieu, par une diminution très légère de la force ionique comme le montre le pic de surconcentration que l'on observe lors du passage de la phase III à la phase IV, et non signalé par l'auteur dans ses interprétations.

Si les études sur le transport colloïdal de (Cs, Eu, Am) discutées plus haut permettent de mettre en évidence l'existence de mécanismes de transport réactif différents pour les radionucléides complexés par les colloïdes et les radionucléides en l'absence de colloïdes, ces travaux ne discutent pas de l'éventuelle remobilisation de radionucléides sorbés dans un sol par un épisode de perturbation géochimique. Or, une remobilisation de l'uranium "irréversiblement sorbé" sur les substances humiques du sol est possible suite à une diminution de la force ionique du milieu ou une augmentation du pH de l'eau interstitielle, comme l'ont montré les résultats des travaux en colonne présentés dans cette étude.

En considérant ces résultats, ainsi que la forte complexation de l'uranium par les substances humiques dans le Sable des Landes, **on doit donc s'attendre à un rôle important de la force ionique sur le transport réactif de l'uranium.**

L'effet des perturbations de force ionique sur la migration de l'uranium a été mis en évidence dans le Sable des Landes lors des essais de transport en colonne, en régime permanent d'écoulement saturé (voir Chap. 432.).

La surveillance de l'évolution de la teneur en uranium et en substances humiques dans l'effluent d'une colonne de sable en réponse à des augmentations ou des diminutions brutales de force ionique dans la solution d'injection a permis de mettre en évidence que :

- une augmentation de force ionique dans la colonne provoque une augmentation de la déposition des colloïdes humiques dans le sable, couplée à une augmentation de la rétention de l'uranium.
- une diminution de la force ionique provoque une remobilisation des substances humiques de la colonne, couplée à une restitution importante d'uranium à des niveaux de concentration parfois supérieurs à celui de la solution d'injection.
- il existe un lien très fort entre le transport des substances humiques et celui de l'uranium.

Dans les conditions d'acidité de l'horizon A du podzol, en champ proche des éclats d'uranium métallique, les substances humiques forment la seule phase du sol capable d'assurer la sorption de l'uranium. La mobilité des complexes organo-métalliques formés dans l'horizon superficiel est l'une des caractéristiques majeures d'un podzol (Duchaufour, 1991). La mobilité des substances humiques et argileuses colloïdales dans le podzol des Landes a été discutée au Chap.3. La migration des complexes urano-humique est le seul processus capable d'expliquer l'enrichissement en uranium observé dans les parties profondes du sol par rapport aux profils de référence à l'échelle régionale.

Il s'avère donc que le contrôle du transport d'une fraction de l'uranium présent dans le sol est réalisé par les substances humiques colloïdales mobiles provenant du complexe argilo-humique du sol.

On pourrait par ailleurs inverser la logique du problème, et utiliser l'uranium, et en particulier l'uranium appauvri disséminé sur le site, comme un traceur du mouvement des substances humiques dans le podzol des Landes.

Riou (1999) a montré la possibilité d'utiliser les Terres Rares, ainsi que quelques métaux traces dont l'uranium, en tant que traceur des circulations d'eau et de matière dissoute, à l'échelle du bassin versant de Kervidy (Morbihan). L'utilisation des spectres de Terres Rares permet de suivre les écoulements de l'eau sur le bassin versant, de déterminer quels sont les pôles hydrogéochimiques en présence, puis de mettre en évidence les mélanges qui existent entre ces pôles et d'estimer la part de chaque pôle dans chaque mélange.

Les résultats obtenus dans le présent travail, dans les essais de transport en colonne, ont montré comment on peut identifier les pôles géochimiques impliqués dans le transport de l'uranium, ainsi que les mélanges entre ces pôles, grâce à l'utilisation des techniques de traçage isotopique. De plus, comme toutes les techniques de traçage, celle-ci donne accès aux informations sur les temps de transfert des composés étudiés d'après les caractéristiques des courbes de percée.

On peut donc penser appliquer cette technique à l'échelle du terrain, par exemple pour caractériser les transferts d'eau et de substances humiques au sein de la zone insaturée, ou encore entre la zone insaturée et la nappe phréatique.

Par exemple, la présence de rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ appauvris dans certains forages situés au nord et à l'ouest du site nous ont permis de mettre en évidence le transfert des substances humiques dans la nappe, ainsi que le rôle distributeur du réseau de surface dans le transport des matières organiques colloïdales (voir chap. 447 ci-après). L'enrichissement en uranium naturel observé à 70 cm de profondeur, dans les niveaux indurés de l'altos en dehors des zones contaminées (voir Figure 73), montre clairement la déposition des substances humiques, et de l'uranium qu'elles ont complexé, dans les horizons d'accumulation du podzol, pendant le processus de podzolisation. De la même façon, l'enrichissement des parties profondes du sol en uranium, ainsi que les concentrations anormalement élevées mesurées dans les eaux de nappe et de drains, sont un marqueur des flux de substances humiques dans la zone insaturée, la zone saturée et le réseau de surface.

L'utilisation de l'uranium disséminé sur le TEE et de ses radio-isotopes peut ainsi être considérée comme un marqueur hydrogéologique intéressant pour des processus d'échelle métrique à kilométrique, d'autant plus que le traçage isotopique peut être réalisé avec ces

concentrations en traceur très faibles (de l'ordre du $\mu\text{g/l}$), ce qui n'entraîne aucune conséquence au niveau d'éventuels risques radiotoxiques ou chimiotoxiques.

Il est important d'estimer l'importance de la part prise par les processus de transport colloïdaux dans le transport total de l'uranium sur la seule base des résultats obtenus en surveillant l'évolution de la concentration totale en uranium dans l'effluent des colonnes.

Enfin, il est également nécessaire de relativiser l'importance du transport colloïdal provoqué par les déséquilibres géochimiques, par rapport aux processus qui sont efficace en l'absence de toute perturbation du fond géochimique. En effet dans ce dernier cas la migration de l'uranium est très lente, et contrôlée par des processus de sorption à la surface des minéraux du sol (Barnett et al., 2000; Gabriel, 1998).

444. IDENTIFICATION DES SOURCES D'URANIUM ET DES PROCESSUS DE TRANSPORT PAR TRACAGE ISOTOPIQUE

Les résultats obtenus grâce au traçage isotopique de l'uranium ont permis de séparer les mécanismes de transport concernant l'uranium de la solution d'injection de ceux concernant l'uranium déjà présent dans le sol, à l'état sorbé, et donc d'apporter des éléments de réponse aux questions formulées ci-dessus.

Les calculs de dilution isotopique réalisés lors de l'utilisation d'uranium appauvri dans les solutions d'injection ont permis, par rapport à l'uranium naturel contenu dans le sol, de montrer :

- **qu'il existe une désorption des substances humiques depuis la surface des grains du sable, contrôlé par une élévation du pH dans le milieu interstitiel.** Ce lessivage des substances humiques entraîne un lessivage de l'uranium sorbé dans le sol à une vitesse proche de celle de l'eau. Ce processus de remobilisation intéresse sans distinction l'ensemble de la population d'uranium disponible dans le milieu.
- **qu'il existe un transport non retardé de l'uranium complexé par les substances humiques** dans la solution d'injection, avant le traçage. La vitesse de ce transport est contrôlé par le transport des colloïdes humiques, est peut être égale, voir supérieure à la vitesse de l'eau du fait de la présence d'une exclusion stérique des colloïdes humiques de taille élevée dans les pores dont la taille est la plus réduite
- que les parts respectives de ces deux processus sont équivalentes et assurent chacune environ la moitié du transport "rapide" de l'uranium dans le sable. La part du transport "rapide" sur le transport total est par contre largement minoritaire, car il ne concerne qu'environ 10% de la quantité totale d'uranium présente dans le système chimique

Le traçage spécifique de l'uranium provenant des solutions d'injection par de l' ^{233}U a permis de montrer que :

- la quantité totale d'uranium restituée ne représente que 5 à 20% de la quantité injectée dans le traceur. La majorité de l' ^{233}U injecté est donc retenu dans la colonne. La fraction d'uranium qui participe à ce transport rapide à l'état complexé dépend de la concentration du traceur en colloïdes humiques, et de la force ionique du milieu, en accord avec les observations respectives de Nagao et al. (1998) et Saiers et Hornberger (1996) sur la migration colloïdale du césium et de l'europium en présence de substances humiques.
- la quantité d' ^{238}U initialement sorbé sur le sable et remobilisé lors des lessivage représente près de 500% de la quantité d' ^{238}U initialement présente dans la solution d'injection. Si on a ainsi montré que la majorité de l' ^{238}U restitué provient d'une désorption de l'uranium initialement sorbé dans le sable, il s'avère que cette quantité d'uranium lessivé ne représente que 1 à 6% de la quantité totale d'uranium naturel disponible dans le milieu. Toutefois, on a montré que ce phénomène "secondaire" pouvait s'avérer important, en terme de quantité totale d'uranium extrait du sol, si le lessivage est continu sur une durée très longue.
- l'extraction d'uranium initialement adsorbé sur le sable par perturbation de la force ionique du milieu est un phénomène moins efficace que le lessivage continu causé par un déséquilibre constant des conditions géochimiques du milieu. En particulier, on observe que libération d'uranium depuis le sable en réponse à une perturbation de salinité est ponctuelle, et semble causée par une désorption localisée au front de la perturbation de salinité. Par contre, le lessivage de substances humiques et d'uranium induit par une augmentation du pH de l'éluant montre une réponse continue, indiquant un processus de désorption "volumique" non relié à un l'effet d'un front de déstabilisation dans le milieu. Il semble donc que ces deux processus de lessivages soient distincts, avec des mécanismes réactionnels de désorption différents.
- Lors de la succession de plusieurs phases de lessivage accidentel par diminution de la force ionique, on observe que l'efficacité du lessivage est maximum lors de la première phase, puis diminue rapidement pour les phases postérieures. Il semblerait donc qu'il existe une fraction de l'uranium plus facilement mobilisable depuis le sable, et une autre moins facilement mobilisable.

On peut interpréter ces observations par une désorption limitée par une cinétique très lente, ce qui irait dans le sens des observations de Braithwaite et al. (1997) sur les contrastes cinétiques entre les mécanismes de sorption, et de désorption de l'uranium dans les sols. Cette cinétique de désorption serait responsable de la limitation du lessivage de l'uranium lors de phases de déséquilibres transitoires, avec passage rapide d'un front de salinité instable.

D'autre part, il peut exister une limitation cinétique de la sorption de l'uranium complexé par les substances humiques lors de la phase d'injection dans la colonne. Les origines de cette limitation sont à rechercher dans les mécanismes conceptuels des réactions d'échanges entre les colloïdes et les surfaces des solides, dont certaines étapes sont limitées par des cinétiques très

longues (Warwick et al., 2000) (voir également p. 86 et Figure 28). Ce modèle conceptuel introduit une notion de "degré d'irréversibilité des réactions" qui peut expliquer que certaines fractions de l'uranium injecté, qui n'ont pas encore pu se sorber solidement à la surface des solides du sol, soient plus facilement remobilisables lors du passage d'un front de perturbation de la force ionique. Cette limitation cinétique peut également expliquer les longues traînées des courbes de percée de l'uranium lors du passage des fronts salins.

On a montré expérimentalement que la migration d'une fraction de l'uranium dans le Sable des Landes est contrôlée par la présence d'un ligand humique fort, qui interagit peu avec la matrice sableuse. La formation de "colloïdes porteurs" d'uranium (pseudo-colloïdes) entraîne l'apparition de phénomènes caractéristiques du transport de colloïdes dans le transport de l'uranium. Ces phénomènes sont liés aux processus de filtration, avec une forte influence de la force ionique dans la rétention ou la remobilisation des complexes organo-humiques. La sorption de l'uranium sur les matériaux constitutifs du sable est partiellement réversible, comme le montre l'extrême sensibilité de l'uranium aux variations de force ionique du milieu. Toutefois, la majorité de l'uranium demeure fixée dans le sable par des réactions de sorption fortement irréversibles, mais avec un risque de mobilisation à long terme par une "érosion" chimique provoquée soit par des processus acido-basiques, soit par des processus plus ponctuels exprimant une réponse du système chimique à une perturbation de la salinité du milieu.

Le transport colloïdal de l'uranium contrôlé par les substances humiques est le seul processus capable d'expliquer les variations temporelles des valeurs de concentrations en uranium, ainsi que les marquages par de l'uranium appauvri, rencontrés dans des forages distants de plusieurs kilomètres des deux zones contaminées du site, ainsi que l'enrichissement des horizons profonds du sol en uranium sous la zone contaminée C1.

Cette composante colloïdale du transport de l'uranium est par ailleurs à l'origine d'un déséquilibre géochimique entre le sol et ses eaux interstitielles, que nous allons illustrer au travers de l'exemple donné par l'évaluation de coefficients de rétention de l'uranium dans la nappe superficielle des Landes, réalisés à partir des mesures effectuées dans les horizons profonds du sol (i.e. le sable de l'aquifère, ou l'horizon C du podzol) et dans les eaux de nappe. Le Tableau 40 regroupe les valeurs des teneurs en uranium du sable de l'aquifère, ainsi que les concentrations en uranium dans la nappe superficielle dans la zone contaminée du site, mais également au niveau des sondages de référence réalisés en dehors du site.

Tableau 40. Concentrations moyennes en uranium dans les sables et les eaux de l'aquifère superficiel des Landes de Gascogne, en présence et en l'absence de contamination anthropique.

	Concentrations moyennes en uranium dans les eaux souterraines (µg/l)			Teneurs moyennes en uranium des sables de l'aquifère (µg/g)
	min.	moy.	max.	
En dehors du site du TEE	0,007	0,01	0,05	0,2
Dans la zone contaminée	0,02	0,1	100	2

A l'aide de ces valeurs, on peut calculer un "coefficient de rétention à l'équilibre" apparent "de terrain", sachant que sur cette gamme de concentrations dans les eaux, l'isotherme de sorption de l'uranium sur le sable de l'aquifère (horizon C) est linéaire.

Ce calcul n'est bien sûr qu'une approximation car les mesures de concentrations dans les eaux et de teneurs dans les sables confrontées dans le tableau ci-dessus ne proviennent pas des mêmes sondages et n'ont pas été mesurées à des dates identiques. Néanmoins, ces concentrations moyennes peuvent servir à réaliser un calcul moyen servant à l'évaluation d'un coefficient de rétention "de terrain" dans la nappe superficielle. Ce cadre très large peut se justifier par le fait que les teneurs en uranium de l'horizon C ont une variabilité spatiale réduite, et que vitesse très faible des écoulements souterrains dans la nappe favorise l'équilibre des réactions de sorption.

Si l'on applique l'expression du Kd donnée p.73 aux données du Tableau 40, on obtient des coefficients de rétention exposés dans le Tableau 41.

Tableau 41. Estimation de coefficients de rétention apparents de terrain dans l'aquifère superficiel des Landes, et comparaison avec les valeurs mesurées en batch au laboratoire pour une concentration d'uranium en solution de 100 µg/l

	Kd minimum	Kd moyen	Kd maximum
En dehors du site du TEE	4000	10000	28500
Dans la zone contaminée	20	20000	100000
Kd mesurés en batch au laboratoire (pH = 6)	~ 100	1200	2000

On remarque immédiatement que :

- ces valeurs sont absolument incomparables aux valeurs mesurées en batch
- ces valeurs présentent des écarts de plusieurs ordres de grandeurs qui rend leur interprétation impossible et leur signification nulle.

Cette forte dispersion des valeurs de Kd trouve son origine dans la variabilité importante des valeurs de concentration en uranium dans les eaux de la nappe superficielle.

Dans l'hypothèse d'une sorption très forte de l'uranium dans les sables du podzol des Landes, les concentrations en uranium de la nappe seraient particulièrement stables, car régulées par la rétention de l'uranium dans le sol.

L'existence d'un transport accéléré par les colloïdes provoque l'existence de concentrations en uranium dans la nappe très variables non seulement dans le temps mais aussi dans l'espace.

C'est cette variabilité, ainsi que la réactivité réduite de l'uranium complexé par les substances humiques vis-à-vis des matériaux sableux de l'aquifère qui expliquent l'incohérence de ces résultats.

On voit alors que le transport colloïdal de l'uranium introduit un déséquilibre géochimique dans l'aquifère qui rend impossible l'évaluation d'un coefficient de rétention dans le milieu naturel.

Au-delà de cette impossibilité, et au-delà aussi de la signification d'un coefficient de rétention expérimental défini dans des conditions données en laboratoire par rapport aux conditions naturelles, ce déséquilibre exprime la difficulté extrême qui existe dans les milieux

naturels à justifier la notion d'équilibre local, lorsqu'on ne maîtrise pas totalement la spéciation et les mécanismes réactionnels qui sont en présence.

445. LES HORIZONS D'ACCUMULATION DU PODZOL SONT-ILS UNE BARRIÈRE FILTRANTE POUR L'URANIUM DANS LA ZONE DE BATTEMENT DE LA NAPPE ?

La géochimie des horizons spodiques est **très favorable à la rétention de l'uranium**, du fait de la présence d'argiles, de substances humiques et d'oxydes de fer lorsque les conditions redox y sont favorables. Dans les conditions géochimiques qui caractérisent les horizons B (voir Tableau 4 et Figure 57), les calculs de spéciation réalisés par EQ3 montrent que l'uranium se présente principalement sous forme $U^{VI}O_2^{2+}$, avec présence d'une forme dissoute de la schoepite $U^{VI}O_2(OH)_2(aq)$. Sous ces formes, l'uranium est candidat à la sorption sur les surfaces des oxyhydroxydes de fer de type goethite (Hsi et Langmuir, 1985), ou hématite (Ho et Miller, 1985b), ainsi que sur les argiles (Benes et al., 1998a). Toutefois, les calculs sont réalisés par le code EQ3 sans tenir compte des acides humiques, connus pour former des complexes stables avec U(VI) négatifs ou neutres (Benes et al., 1998b; Lenhart et Honeyman, 1999) dans la gamme de pH s'étendant entre 3 et 5,5 (Lesourd-Moulin, 1985; Zeh et al., 1997), voire jusqu'à pH = 6,5 à 8 (Laszak, 1997).

On retrouve donc, tout comme dans l'horizon A, un rôle des **acides humiques comme complexe intermédiaire** dans la sorption de U(VI) sur les oxyhydroxydes de fer (Lenhart et Honeyman, 1999; Murphy et al., 1999) et les argiles (Benes et al., 1998a). Les conditions géochimiques sont donc favorables à la rétention de l'uranium dans les horizons d'accumulation du podzol.

La présence de ces phases, le pH favorable à la sorption de l'uranium grâce au rôle de complexe intermédiaire des substances humiques (voir chap. précédent), ainsi qu'une perméabilité plus réduite que celle du sable meuble des horizons A et C semblent donc attribuer aux horizons spodiques un rôle de **"barrière filtrante"** avant l'arrivée de l'eau d'infiltration dans la nappe superficielle. Les mesures des teneurs du fond géochimique régional en uranium dans les sols (Tableau 32) ont par ailleurs montré un enrichissement en uranium au niveau des horizons B (~70 cm de profondeur) par rapport aux autres horizons du podzol.

Par contre, on ne mesure **aucun enrichissement en uranium** dans les horizons spodiques des sondages réalisés en zone C1 (voir Figure 73). La capacité de sorption de l'horizon Bh est contrôlée, comme dans le cas de l'horizon A, par la fraction fine < 50 µm. Toutefois, la valeur du coefficient de rétention global des horizons spodiques, mesuré sur la fraction totale du sol, est trouvée plus faible que dans le cas de l'horizon A. Malgré des conditions géochimiques favorables à la sorption, il semble que **l'efficacité chimique de la barrière aliotique puisse être mise en question**.

La pauvreté des horizons Bh et Bs en uranium peut s'expliquer par :

- la forte rétention dans l'horizon A, qui limite "à la source" le transport de la plus grande partie de l'uranium

- ii) la formation de complexes stables entre l'uranium et les substances humiques (Laszak, 1997; Lesourd-Moulin, 1985) augmente sa mobilité, et diminue sa capacité d'adsorption, surtout si l'état de recouvrement des grains est déjà avancé (voir plus haut) (Benes et al., 1998b; Labonne-Wall et al., 1997). Cette hypothèse est réaliste si l'on se réfère aux observations réalisées en microscopie électronique sur des grains provenant des autres horizons du podzol, dont la surface est parfois recouverte à plus de 90%.
- iii) la situation particulière des horizons spodiques dans la **zone de battement de la nappe anoxique**, où l'on observe une stratification redox marquée à l'interface entre un sol au contact de l'atmosphère et une nappe réductrice. Le potentiel redox moyen réel de ces horizons sur le site se situe donc vraisemblablement à une valeur intermédiaire entre les deux pôles géochimiques formés d'une part par l'horizon A hypoxique du podzol, et d'autre part par les eaux anoxiques de la nappe (voir Figure 19). Sous cette hypothèse, le potentiel redox se situerait entre 250 et 50 mV, et les calculs de spéciation nous montrent (voir Annexe 11) dans la gamme d'acidité comprise entre pH 4 et 5,5 l'apparition vers 150 mV, puis la dominance vers 100 mV de la **forme réduite $U^{IV}(OH)_4(aq)$, peu soluble** (Grenthe et al., 1992; Ragnarsdottir et Charlet, in press). De plus, on remarque que dans l'horizon B coexistent le Fe(II) et l' $U(VI)$ sur une large gamme Eh-pH. Le **fort pouvoir réducteur du Fe(II) peut alors provoquer la réduction de $U(VI)$ en $U(IV)$** (Charlet et al., 1998; Liger, 1996). L'activité bactérienne (Abdelouas et al., 1998a; Panak et al., 1998) peut aussi provoquer la réduction et l'insolubilisation de l' $U(VI)$, surtout si cette réaction est catalysée par une surface. La réduction de l'uranium provoque son insolubilisation, et donc une immobilisation de l'uranium par la précipitation d'agrégats d'uraninite (Abdelouas et al., 1998a; Lichtner, 1993). Toutefois, **on doit également envisager une augmentation de la mobilité de l'uranium par polymérisation des chaînes d' $U(OH)_4$ lors de la précipitation d'uraninite, et leur migration sous forme de colloïdes intrinsèques** (van der Lee et al., 1992).

Le transport de l'uranium au travers des horizons spodiques est donc fortement dépendant des processus de transport de colloïdes, que ce soit des colloïdes humiques porteurs d' $U(VI)$ ou d' $U(IV)$, ou encore des colloïdes intrinsèques d'uraninite.

De plus, on a montré que les horizons d'accumulation du podzol hydromorphe sont soumis à un **fort lessivage des substances humiques colloïdales lors des remontées de la nappe phréatique** (voir chap. 341, p.135) (Kennedy et al., 1996).

Les modèles de transport de l'uranium en colonne ont été réalisés dans les conditions très spécifiques :

- i/ la matrice poreuse est le sable de l'horizon supérieur A1-A2 du podzol. Les résultats obtenus dans ce sable particulier ne sont que partiellement extrapolables aux horizons d'accumulation (horizons B), et aux sables de l'aquifère superficiel (horizon C). Les principales différences entre ces trois horizons résident essentiellement dans leur acidité (décroissante depuis la surface) et leur caractère réducteur (croissant depuis la surface)

ii/ l'éluant utilisé est une eau provenant de la nappe superficielle (forage F19), dont la composition est donnée dans l'Annexe 4. L'homogénéité de composition en éléments majeurs des eaux des différents compartiments géochimiques du site (Barrot, 1994) permet d'utiliser sans risques cette eau comme "eau moyenne" représentative des eaux du site. L'acidité de l'eau est celle de la nappe superficielle (pH autour de 6.0). L'acidité de l'éluant n'est pas à l'équilibre avec le sable de l'horizon A, et on a vu que ce déséquilibre est à l'origine d'un lessivage des substances humiques depuis le sable.

iii/ Le potentiel redox de l'éluant est beaucoup plus oxydant que celui de la nappe, à cause de l'oxygénation progressive de l'eau après prélèvement. Les conditions géochimiques du modèle de transport ne sont donc pas représentatives de la nappe superficielle des Landes, mais des conditions d'oxygénations rencontrées dans les horizons les plus proches de la surface du sol.

iv/ L'écoulement saturé d'eau ne peut que représenter un transport dans la nappe. Le vitesse de Darcy de l'eau dans le milieu poreux de la colonne (4 cm/h) est 400 fois supérieure à la vitesse moyenne des écoulements souterrains dans le site du TEE (0,01 cm/h). Il est possible que cet écart de vitesse introduise un biais cinétique qui favorise le transport de l'uranium au profit de son adsorption sur les phases solides du sol.

Les conditions expérimentales reportées dans les quatre points ci-dessus se révèlent particulièrement bien adaptés à la **simulation des épisodes de remontée d'eau de la nappe phréatique dans l'horizon supérieur du podzol en période de crue**.

Les essais en colonne ont montré que le contact prolongé du sable de l'horizon A avec une eau à pH 6 provoquaient un lessivage important des substances humiques depuis le sable. Ces résultats sont en contradiction apparente avec les travaux de Kennedy et al. (1996), qui ont montré que dans les horizons A_0 et A_1-A_2 d'un podzol, les variations de pH ne modifient pas beaucoup l'adsorption de la matière organique.

Il ne faut pas oublier que lors des essais en colonne, le renouvellement de 100 volumes d'eau dans la colonne correspond à environ 9 ans d'écoulement dans la nappe phréatique, dans les conditions moyennes d'écoulement données ci-dessus. La désorption des substances organiques fixées à la surface des grains de sable ou présents dans les agrégats argileux observée dans la colonne correspond à donc à **un lessivage intégré sur une durée de temps très importante sur le terrain**, bien supérieure à 10 ans au total si l'on tient compte de l'aspect temporaire des épisodes de crue qui provoque l'enneigement des parties supérieures du podzol.

Lors d'un contact prolongé avec les horizons A, Bh et B_s lors des crues, le podzol agit donc bien comme une "vanne" qui contrôle l'entrée dans la nappe phréatique des matières organiques (Kennedy et al., 1996), **mais ce processus ne conduit au lessivage d'une quantité importante de substances humiques, donc d'uranium, que s'il est intégré sur des périodes**.

Les zones de battement de la nappe sont le siège de variations rapides du potentiel redox (Sinke et al., 1998). La sensibilité de l'uranium aux conditions redox du milieu peut favoriser sa réduction (Lichtner, 1993; Liger et al., 1999; Ragnarsdottir et Charlet, in press), sa mobilisation sous forme de colloïdes intrinsèques d'uraninite (van der Lee et al., 1992) et son entraînement dans les écoulements souterrains. Ils peuvent donc expliquer l'absence d'enrichissement en uranium des horizons spodiques dans la zone C1.

La position particulière des horizons spodiques dans la zone de battement de nappe, est donc à l'origine de perturbations cycliques de la chimie dans les horizons d'accumulation, voire dans l'horizon A sus-jacent. Ces horizons sont donc exposés aux **désorptions accidentelles** et à la **déflocculation des agrégats colloïdaux** argileux, ferrifères et organiques. Ces processus augmentent la mobilité de l'uranium et **diminuent fortement la capacité filtrante des horizons d'accumulation dans le transport de l'uranium**. Les horizons d'accumulation, barrière chimique entre les eaux de surface et la nappe superficielle, ne sont pas un très bon filtre pour l'uranium, comme il a déjà été montré pour le fer, l'aluminium et les substances organiques (Barrot, 1994).

446. LE TRANSPORT DANS LA NAPPE RÉDUCTRICE

L'aquifère superficiel se développe dans le sable des Landes, qui correspond à l'horizon C du podzol. La composition minéralogique et élémentaire de l'horizon C est assez proche de celle de l'horizon Bh, avec toutefois une teneur en matière organique plus basse que celles des autres horizons du podzol. Les études minéralogiques ont montré la présence d'argiles de type smectites/montmorillonite. Les conditions géochimiques de l'horizon C et de la nappe phréatique sont identiques. Les eaux de l'aquifère superficiel sont neutres à légèrement acides (pH = 5,5 à 7). Les études de sorption réalisées en laboratoire, montrent une rétention importante de l'uranium dans le sable de l'horizon C. Ici encore (comme dans le cas des horizons A et B) on observe un fort contrôle des particules fines (taille < 10 µm) sur l'acidité du milieu, et également sur la rétention de l'uranium.

Toutefois, les essais de rétention en réacteur fermé sont réalisés dans les conditions oxydantes du laboratoire (Eh ~ 350 mV), qui ne sont pas représentatives des **conditions réductrices de la nappe** (Eh ~ 0 mV). et donc de la capacité réelle de sorption du sable de l'aquifère superficiel. En effet, **dans les conditions réductrices de la nappe, l'uranium est réduit et fortement insolubilisé.**

La réduction de U(VI) en U(IV) favorise soit l'immobilisation de l'uranium sous forme d'uraninite (Abdelouas et al., 1998a; Lichtner, 1993), soit sa mobilité sous forme de colloïdes intrinsèques d'uraninite (van der Lee et al., 1992) ou de complexes stables entre U(IV) et les substances humiques (Lesourd-Moulin, 1985). Dans des conditions chimiques très proches des conditions de la nappe superficielle des Landes, dans les eaux souterraines de Gorleben, (Zeh et al., 1997) ont observé que 75 % de l'uranium est lié aux colloïdes d'acides humiques, et que la migration de l'uranium dans l'aquifère est favorisée par sa forme colloïdale. Kaplan et al. (1994) reporte que si la majorité de l'uranium est retenue dans les sables d'un aquifère acide et réducteur, une fraction de l'uranium est transporté par un vecteur colloïdal.

Tout dépend du type de catalyse pour la réduction de l'U(VI) en U(IV). En effet, une réduction catalysée par une bactérie (réduction biochimique) est favorable à la précipitation d'uraninite sous forme de cristaux (Abdelouas et al., 1998a), structure peu mobile dans la mesure où elle est liée à la structure organique de la bactérie réductrice. En revanche, la catalyse de la réduction de U(VI) par Fe(II) sorbé à la surface des colloïdes de Fe(III) (Charlet et al., 1998; Liger et al., 1999), ou des substances humiques (Ragnarsdottir et Charlet, in press), peut être

potentiellement plus favorable au transport de l'U(IV) si ces colloïdes sont mobiles (Riou, 1999; van der Lee et al., 1992).

Dans les milieux où existent des gradients redox, l'apparition de conditions réductrices dans les eaux est accompagnée par une augmentation importante de la mobilité des métaux, et en particulier de l'uranium (Riou, 1999). Cette mobilisation s'accompagne d'une augmentation généralisée de la concentration des métaux dans les eaux, et en particulier les eaux de surface. Cette mobilisation des métaux par réduction apparaît corrélée aux épisodes de crues (Riou, 1999). Ce type de comportement est tout à fait susceptible d'être observé dans les Landes, et peut expliquer l'augmentation des concentrations en uranium mesurées dans les drains en période de crue.

Toutefois, si l'on considère que les composés colloïdaux d'U(IV) peuvent migrer à la vitesse de l'eau dans la nappe superficielle des Landes, leur vitesse de transfert horizontal dans la nappe superficielle est limitée par un écoulement très lent.

En effet, si on tient compte d'un gradient hydraulique moyen de 1/1000 sur le site du TEE, et d'une perméabilité à saturation moyenne de l'aquifère superficiel d'environ 5.10^{-5} m/s, la vitesse moyenne d'un écoulement souterrain homogène sur le site est d'environ 1,6 m/an.

L'ordre de grandeur de ces vitesses horizontales est insuffisant pour expliquer des concentrations en uranium total de 0,4 à 0,4 µg/l dans les forages à la périphérie nord du site (alors que le fond géochimique régional n'est que de 0,02 µg/l, voir Annexe 9 et Annexe 10), où les variations temporelles de la concentrations en uranium mesurées dans des forages proches de la zone C1 (variations d'un facteur 10 à 100 en un mois, à l'automne 1997, dans les forages F19 et F21 situés à 300m respectivement à l'Ouest et à l'Est du point de tir C1), ni encore la présence de rapports isotopiques appauvris dans les forages extérieurs au site (forages F1, F4, F15) situés à plus d'un kilomètre des zones contaminées.

On est donc amené à envisager l'existence d'un mécanisme pouvant expliquer le transport rapide de l'uranium dans le milieu naturel des Landes à des distances supérieures au kilomètre. Ce mécanisme sera discuté dans le chapitre suivant.

447. LE ROLE DISTRIBUTEUR DU RÉSEAU DE SURFACE

Les eaux de rivière sont connues pour transporter des quantités significatives d'uranium sous forme de particules en suspension (Martin et Whitfield, 1983). Dans le cas de la rivière Kalix (nord de la Suède), le transport de l'uranium est réalisé grâce à sa sorption sur des colloïdes humiques, argileux, ou d'oxyhydroxydes de fer (Porcelli et al., 1997). Une augmentation de la force ionique du milieu, par exemple lors de l'arrivée en milieu estuarien, provoque un appauvrissement des eaux douces en colloïdes par sédimentation. A l'inverse, les épisodes de crue dans les rivières sont susceptibles de provoquer une remise en suspension des colloïdes porteurs d'uranium (Swarzenski et McKee, 1998).

Dans les Landes de Gascogne, les eaux du réseau de surface sont hypoxiques et neutres. Les calculs de spéciation réalisés par EQ3 nous informent que l'uranium y est présent majoritairement sous la forme oxydée $UO_2(OH)_2(aq)$. Les concentrations en uranium rencontrées dans les eaux de drains ou de mares sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieures au seuil de précipitation de la schoepite.

Lorsque le pH est supérieur à 6 dans les eaux de drains, les conditions sont favorables à l'apparition de Fe(III) et à la précipitation d'oxyhydroxydes de fer. Dans ces conditions, la sorption de l'uranium est importante sur les substances organiques, les argiles et les hydroxydes de fer de type ferrihydrite sous forme particulaire ou colloïdale plus ou moins agrégée, comme il a déjà été montré dans des eaux de rivière par Porcelli et al. (1997), Swarzenski et McKee (1998). Le maximum de sorption de l'uranium sur ce type de particules en suspension est situé entre pH 6 et 7, pour des eaux dont la teneur en carbonates est à l'équilibre avec l'atmosphère (Ho et Miller, 1985b; Hsi et Langmuir, 1985; Lenhart et Honeyman, 1999; Murphy et al., 1999). Pour des teneurs en CO₂ dissous à l'équilibre avec l'atmosphère, la présence de complexes urano-carbonatés mobiles n'est susceptible de se produire qu'au-delà de pH 8 (Grenthe et al., 1992). Ces complexes n'interviennent donc pas dans notre contexte.

Les teneurs en uranium maximales mesurées dans les mares de la zone C1 (de 100 à 200 µg/l) restent en deçà du seuil de précipitation de la schoepite dans ces conditions (voir Figure 83).

En période de sécheresse, la concentration des électrolytes (dont l'uranium dissout) contenus dans les eaux de surface provoque une augmentation de la force ionique du milieu aqueux, et donc une condensation des colloïdes naturels. Ce phénomène provoque la concentration, par sédimentation, de l'uranium dans les sédiments des drains et des mares.

Les mesures réalisées sur le site confirment ce schéma, car elles ont montré un **fort enrichissement des sédiments en uranium** dans les sédiments de drains et de mares, surtout à proximité de la zone C1 (voir Tableau 39, et Labrot, 1996).

Lorsque la vitesse de l'écoulement, donc le débit de l'eau dans le drain, augmentent, on observe une **remise en suspension des sédiments** contenant des particules et des colloïdes porteurs d'uranium, comme il a déjà été montré dans des systèmes fluviaux en crue (Feng et al., 1998; Porcelli et al., 1997; Short et Lowson, 1988; Swarzenski et McKee, 1998), ou dans des systèmes lacustres convectifs (Liger, 1996). On a ainsi pu observer sur le site (voir Figure 79) une bonne corrélation entre débit d'écoulement dans les drains et concentration du drain en uranium (jusqu'à 25 µg/l en crue) (voir aussi Guy et al., 1998). Dans le cas des mares, on observe des variations importantes de concentration des eaux en uranium (Guy et al., 1998; Labrot, 1996), mais le manque de données corrélées à la pluviométrie ne nous permet pas de conclure quant à leur fonctionnement.

Dans les eaux de surface, la mobilité de l'uranium va donc être conditionnée par la mobilité des agrégats en suspension dans les eaux, et leurs cycles de sédimentation/resuspension. Le contrôle de la migration de l'uranium est alors effectué à la fois par la vitesse de l'écoulement (dans le cas d'un drain) et la force ionique du milieu (dans les mares et les drains).

Le réseau de drainage de surface, bien développé sur le site (voir Figure 17) draine des volumes d'eaux importants, en période de crue. Une partie des eaux du réseau de surface provient potentiellement directement d'un drainage de l'eau interstitielle des horizons supérieurs du podzol, drainage favorisé par l'existence d'une zone de réduction de la perméabilité au niveau des horizons spodiques. Ce contraste de perméabilité, sans être suffisamment important pour provoquer la mise en place d'une nappe perchée, est cependant suffisant pour provoquer une accumulation d'eau et favoriser le développement d'une composante latérale dans le transfert de l'eau dans la zone insaturée, en direction de l'exutoire le plus proche (drain). Les écoulements importants dans le réseau de drainage sont associés à des concentrations en uranium élevées, de l'ordre de 1 µg/l, ce qui représente un enrichissement d'un facteur 10 à 50 par rapport aux valeurs du fond géochimique régional dans les drains et rivières du bassin de la Leyre (voir Annexe 9)

La sorption de l'uranium, dans les conditions chimiques des eaux de surface, sur des **particules ou colloïdes organiques, argileuses et ferrifère fortement mobilisables** lors des périodes de crues rend possible le transport d'une quantité limitée d'uranium dans le réseau de drainage de surface à des **vitesse largement supérieures** à celle des écoulements dans la nappe phréatique.

Le fond des mares et des drains étant de perméabilité très variable, la drainance des eaux de surface vers la nappe superficielle offre la possibilité à l'uranium de retourner dans la nappe après avoir parcouru une certaine distance dans l'eau des drains. Dans ce cas, il serait donc possible de re-injecter de l'uranium dans la nappe superficielle à une distance importante de la zone C1, le long des axes des drains. Ce processus peut expliquer certaines concentrations supérieures au fond géochimique et certains rapports isotopiques ²³⁵U/²³⁸U appauvris mesurées dans des forages (n°2, 3, 15, 26, B) situés en bordure des drain intérieurs et périphériques du site.

Lors de la montée des eaux consécutive à un épisode de crue, le réseau de drainage réalise l'extraction d'une partie des eaux depuis la partie supérieure de la nappe phréatique et sont injection dans un circuit qui se caractérise par des vitesses de transfert rapides et des distances de transport importantes. La drainance des eaux du réseau superficiel assurent une "réalimentation" de la nappe dispersée sur de grandes surfaces.

Le réseau de fonctionne donc comme **un court-circuit hydrologique qui favorise le transport de l'uranium sur de grandes distances**.

La connexion bijective qui est réalisée entre les eaux de surface et les eaux souterraines permet d'apporter une explication justifiant la répartition spatiale hétérogène des teneurs en uranium et des rapports isotopiques des eaux de la nappe superficielle. Les quantités importantes d'eau qui transitent de façon saisonnière par le réseau de drainage de surface sont contrebalancées par les concentrations en uranium généralement faibles que l'on y rencontre (de l'ordre du µg/l). Ainsi, la quantité totale d'uranium transportée hors du site par ce moyen est, somme toute, limitée.

448. VERS UN MODELE SYNTHÉTIQUE DU TRANSPORT DE L'URANIUM DANS LE PODZOL DES LANDES

La migration de l'uranium dans la géosphère externe a été l'occasion de nombreux travaux sur des sites variés comme des mines et gisements naturels (Abdelouas et al., 1998b; Brown et al., 1998; Del Nero et al., 1999; Porcelli et al., 1997; Short et Lowson, 1988; Welch et Lico, 1998), des sites de stockage ou d'exploitation nucléaires (Kaplan et al., 1994; Yoshida et al., 2000), ou des sites d'essais militaires (Guy et al., 1998; US Army Corps of Engineers, 1997).

Les observations sont classiquement réalisées sur la distribution des concentrations en uranium total dans les eaux (Brown et al., 1998; Welch et Lico, 1998), les roches (Abdelouas et al., 1998b; Del Nero et al., 1999) ou les sols (McConnell et al., 1998), et plus rarement sur la signature isotopique ²³⁵U/²³⁸U (Yoshida et al., 2000) lorsque les grandeurs des concentrations observées n'apportent pas d'information par rapport au fond géochimique naturel.

Ces travaux ont permis de constater quelle est l'importance effective des réactions d'adsorption (Brown et al., 1998; Del Nero et al., 1999; Welch et Lico, 1998), de la complexation par des ligands mobiles (Abdelouas et al., 1998b; Brown et al., 1998), ou de la réduction d'U(VI)

en U(IV), qu'elle soit d'origine bactérienne (Abdelouas et al., 1998a) ou hydrothermale (Lichtner, 1993), sur la mobilité de l'uranium à grande échelle.

Plusieurs travaux, réalisés sur des sites spécifiques, ont intégré au schéma global de transport de l'uranium la dynamique des écoulements souterrains (Brown et al., 1998; Kaplan et al., 1994; Short et Lowson, 1988), fluviales (Porcelli et al., 1997), ou encore l'importance des processus d'évaporation dans la zone non saturée du sol (Welch et Lico, 1998).

Malgré l'existence de travaux détaillant l'impact d'une contamination en uranium sur des milieux naturels (Guy et al., 1998; McConnell et al., 1998; US Army Corps of Engineers, 1997), il ne semble pas exister à l'heure actuel d'études décrivant l'existence de processus de migration de l'uranium par voie colloïdale dans un sol.

Pourtant, le transport colloïdal d'actinides sur des distances importantes dans les eaux souterraines (entre quelques dizaines de mètres et quelques kilomètres) a été mis en évidence sur les sites d'essai nucléaires du Nevada (Kersting et al., 1999; Penrose et al., 1990; Thompson, 1997).

La dissémination d'uranium à la surface d'un sol sableux podzolisé, ou par les transferts de matières colloïdales dans la zone insaturée sont par nature importants, est une occasion unique pour chercher à mettre en évidence un transport de l'uranium *dominé* par le transport de substances colloïdales naturelles.

Cependant, l'étude du transport réactif de l'uranium dans un milieu naturel est nécessairement complexe, car il faut intégrer au schéma de transport :

- les hétérogénéités de composition des sols et du milieu aqueux
- la multiplicité des composés intervenants dans le schéma géochimique du sol
- le couplage hydrogéochimique entre les écoulements de l'eau (en zone insaturée et dans la nappe), la nature et la cinétique des réactions chimiques
- les écoulements préférentiels dus au réseau de surface, ainsi qu'à une distribution hétérogène des perméabilités dans le sol
- les phénomènes transitoires consécutifs à l'infiltration des eaux pluviales, aux remontées de nappe, ainsi qu'à l'évaporation dans la zone non saturée.

L'ensemble de ces phénomènes montrant des degrés variables d'interpénétration entre eux.

Le milieu naturel décrit dans cette étude présente l'avantage d'être d'une complexité assez limitée. Le matériau formant le "substratum géologique" (le Sable des Landes) est un sable d'origine hydro-éolienne relativement uniforme (Platel, 1992), montrant en surface une podzolisation à caractère hydromorphique prononcé. Ce type de sol, qui est largement répandu à la surface du globe, se caractérise par un lessivage important des complexes organo-métalliques dans les horizons supérieurs du sol et une accumulation de ces complexes dans des horizons profonds.

Le transfert des substances minérales et humiques colloïdales dans le podzol des Landes, sous l'influence des écoulements transitoires qui existent dans la zone non saturée, a été l'objet d'une étude détaillée dans le Chapitre 3. En particulier, on a montré l'importance des variations de salinité dans le milieu aqueux sur la rétention ou la mobilisation des colloïdes humiques dans le podzol, et les interactions qui existent entre les colloïdes humiques et la surface des quartz et des argiles.

Une synthèse des phases candidates à la sorption de l'uranium est donnée dans la Figure 86 en fonction des conditions géochimiques du milieu. La présence de phases argileuses, humiques et ferrifères est connue pour favoriser l'immobilisation de l'uranium par sorption dans le sol (Brown et al., 1998; Del Nero et al., 1999). Les réactions de sorption sont réversibles (Braithwaite et al., 1997), même si les cinétiques de désorption sont très longues en l'absence de perturbations de la géochimie du milieu. Toutefois, si plus de 90% de l'uranium peut rester fixé dans le Sable des Landes de façon très faiblement réversible, entre 1 et 10% de l'uranium peut être impliqué dans un mécanisme de transport rapide impliquant directement des colloïdes argilo-humiques.

L'association des métaux, et en particulier de l'uranium, avec les microparticules et les colloïdes organiques a par ailleurs souvent été mentionnée dans des milieux naturels, par plusieurs auteurs (Dhoum et Evans, 1997; Porcelli et al., 1997; Read et al., 1998; Riou, 1999; Zeh et al., 1997).

Les essais de migration en colonne ont permis de montrer l'existence d'un contrôle du transport de l'uranium par les substances humiques, et le caractère colloïdal de ce transport. Le rôle de complexe intermédiaire des substances humiques favorise la rétention de l'uranium dans les différents horizons du podzol, à la surface des grains de quartz et surtout des argiles.

Dans le contexte d'un transport de l'uranium sous forme de colloïdes, le facteur critique qui contrôle la migration réside dans les processus de filtration (Jarvis et al., 1999). Durant les phases d'évaporation, la concentration progressive de l'eau interstitielle en électrolytes (comme Ca^{2+} par exemple) provoque une augmentation de la rétention des substances colloïdales comme les acides humiques et les oxydes de fer à la surface des grains du sable (Kretzschmar et Sticher, 1997). Lors des cycles de drainage du sol où la fraction volumique de la phase gazeuse augmente dans le sol, l'évaporation peut entraîner une concentration des électrolytes dans l'eau interstitielle du milieu sableux. Une augmentation de la force ionique du milieu s'ajoute à l'augmentation des interfaces air/eau dans le milieu poreux, ces deux processus conduisant à une augmentation de la déposition des colloïdes porteurs d'uranium dans le sable (Corapcioglu et Choi, 1996; Kim et al., 1998; Wan et Wilson, 1994). Ces conditions sont potentiellement réalisées dans la partie supérieure de la zone non saturée du sol, dans l'horizon A du podzol, où les flux d'eaux verticaux sont principalement transitoires et soumis à des cycles journaliers ou saisonniers (Lakshmi et Wood, 1998; Yamanaka et Yonetami, 1999b).

En hiver, ou lors des pluies violentes de la fin de l'été, une pluviosité plus importante couplée à une évaporation moins intense est favorable à l'infiltration de l'eau dans le sol. L'infiltration de la lame d'eau de pluie s'accompagne d'une dilution des électrolytes dans l'eau interstitielle du sol, l'apport d'eau dans le sol provoque ainsi une diminution de leur salinité (Hachicha et al., 2000) et favorise l'entraînement des particules (Kim et Miller, 1996). Ces processus sont responsables de l'entraînement de l'uranium colloïdal vers la surface de la nappe par les eaux d'infiltration. La mobilisation des colloïdes porteurs d'uranium dans la zone de battement de nappe, leur entraînement dans la nappe superficielle et dans le réseau de drainage est discuté dans les chapitres 446 (p. 213), 446 (p.216) et 447 (p.217).

Le contexte pédologique du podzol et la présence d'une nappe réductrice sont à l'origine de l'existence de gradients d'acidité et de potentiel redox dans le sol. Sur la base de l'existence de ces gradients, on a pu mettre en évidence l'existence de trois pôles géochimiques majeurs :

- l'horizon A du podzol
- les eaux de la nappe superficielle
- les eaux du réseau de surface

Le drainage des eaux de nappe ou des eaux interstitielles du sol, la drainance des eaux de surface et l'infiltration de l'eau de pluie permettent la connexion de ces trois pôles, et sont à l'origine de plusieurs trajectoires possible pour la fraction de l'uranium la plus mobile, portée par les colloïdes argilo-humiques, dans le milieu naturel des Landes.

Ces trajectoires sont présentées dans un espace Eh-pH dans la Figure 87, en comparaison avec les caractéristiques de chaque pôle géochimique, ainsi que le diagramme de prédominance des espèces d'uranium calculé par EQ3 (en ne tenant pas compte de la présence de ligands organiques). La Figure 88 présente un schéma synthétique décrivant le transport de l'uranium dans le milieu naturel des Landes de Gascogne, en relation avec le transport des substances humiques, de fer et de l'aluminium en période de crue et en période d'étiage.

Les différents équilibres de sorption et d'oxydo-réduction auxquels participe potentiellement l'uranium dans chaque compartiment du milieu naturel des Landes sont reportés dans la Figure 86.

Ce diagramme met particulièrement en évidence le rôle du fer en temps que réducteur de U(VI) par deux mécanismes complémentaires :

- une réduction de formes inorganiques de l'ion uranyle catalysée par Fe(II) adsorbé à la surface des oxyhydroxydes de Fe (III) (Liger et al., 1999)
- une réduction bactérienne de U(VI) (Abdelouas et al., 1998a) favorisée par l'action dénitrifiante de la réduction des oxyhydroxydes de Fe(III) dans le contexte hydromorphe du podzol des Landes

Dans les horizons de lessivage A1 et A2 du podzol, les processus de complexolyse sont à l'origine de la formation de complexes entre le Fe(II) et les substances humiques du sol (acides humiques et fulviques), dont le pouvoir réducteur de U(VI) est élevé (Ragnarsdottir et Charlet, in press). La réduction de U(VI) est également catalysée par la surface des argiles smectiques (Giaquinta et al., 1997). La présence de ces dernières dans les horizons d'accumulation du podzol, ainsi que dans les sables de l'aquifère rend fortement probable la présence d'U(IV) dans le podzol des Landes, même si elle n'a pas été observée dans la présente étude.

Les réductions catalysées par Fe et Argiles peuvent provoquer un élargissement des conditions Eh-pH favorables à la réduction d'U(VI) dans le sol, plus particulièrement dans les horizons de lessivage du podzol qui sont déjà dans des conditions géochimiques proches de celles des équilibres U(VI)-U(IV).

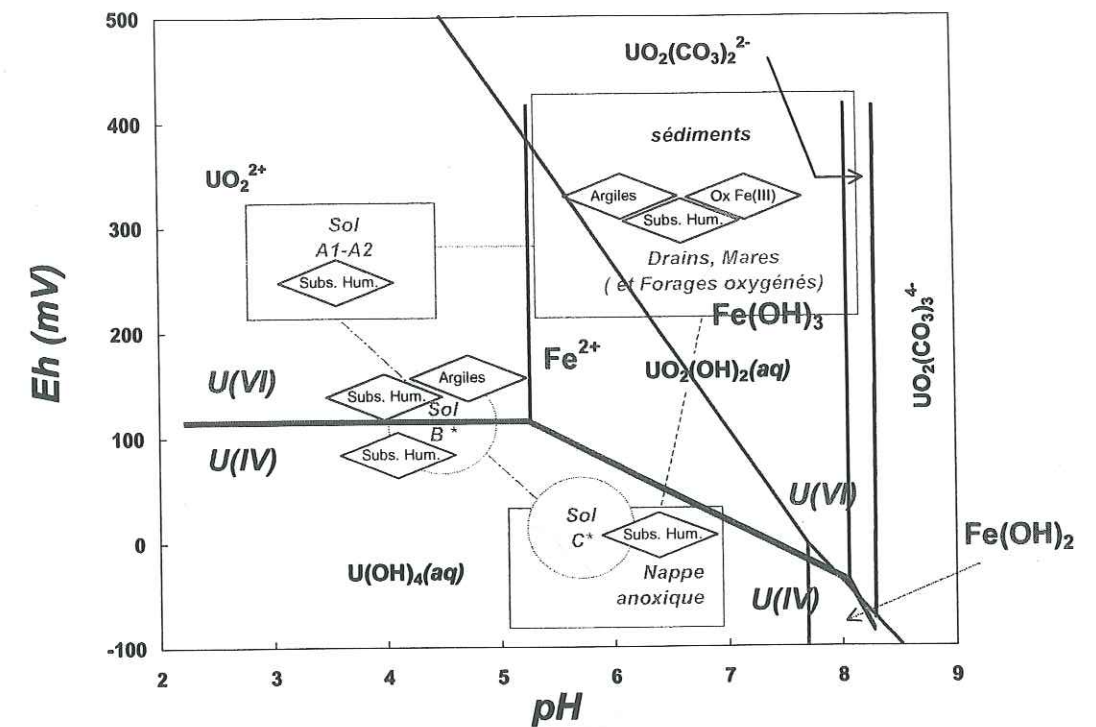


Figure 86. Synthèse de la géochimie de l'uranium dans le podzol des Landes. Les réactions de sorption de l'uranium sur les différentes phases minérales et organiques sont indiquées dans les losanges. Le domaine des équilibres d'oxydo-réduction U(IV)-U(VI) est indiqué, en comparaison avec celui des équilibres Fe(II)-Fe(III).

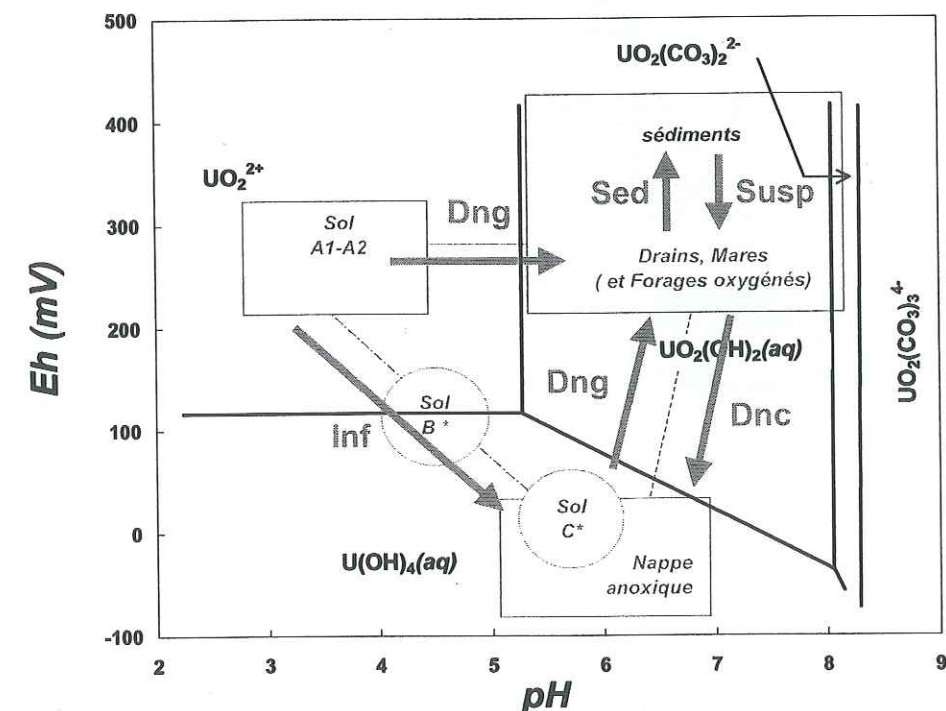
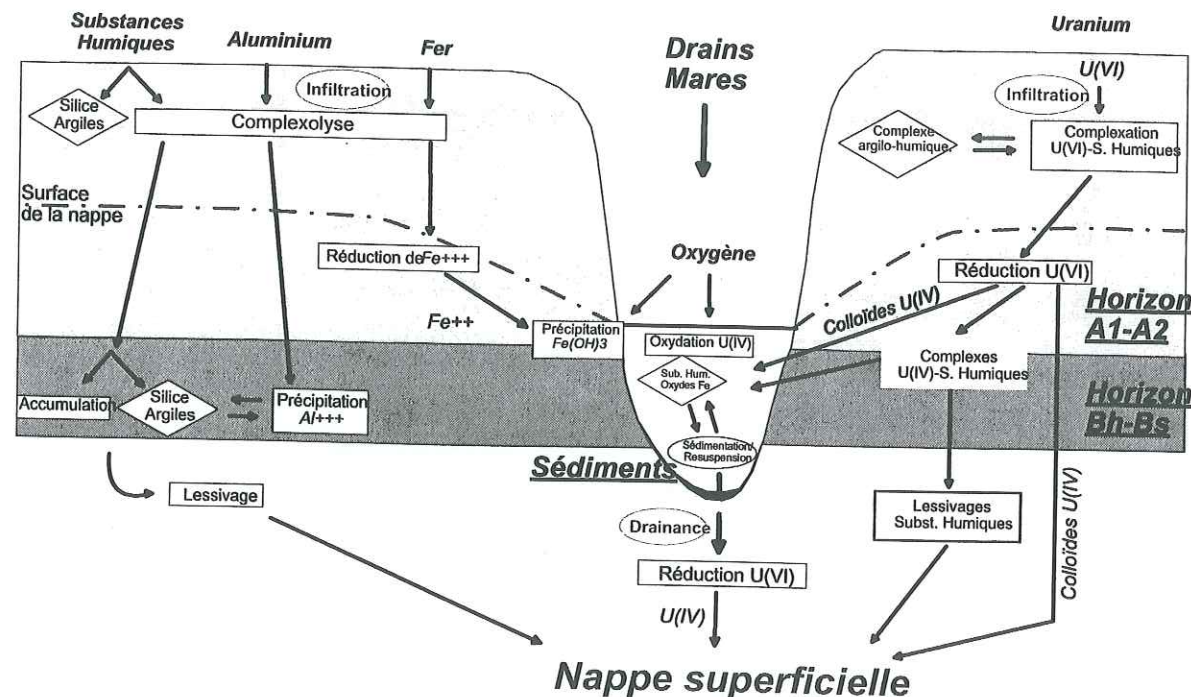


Figure 87. Trajectoires hydrogéochimiques possibles pour l'uranium dans le milieu naturel des Landes de Gascogne, dans un espace Eh-pH. Inf = infiltration dans la zone non saturée consécutivement aux pluies, Dng = drainage du sol, ou de la nappe superficielle, Dnc = drainance des eaux de surface, Sed = sédimentation des particules et colloïdes, Susp = remise en suspension par les crues.

Période de crue :



Période d'étéage :

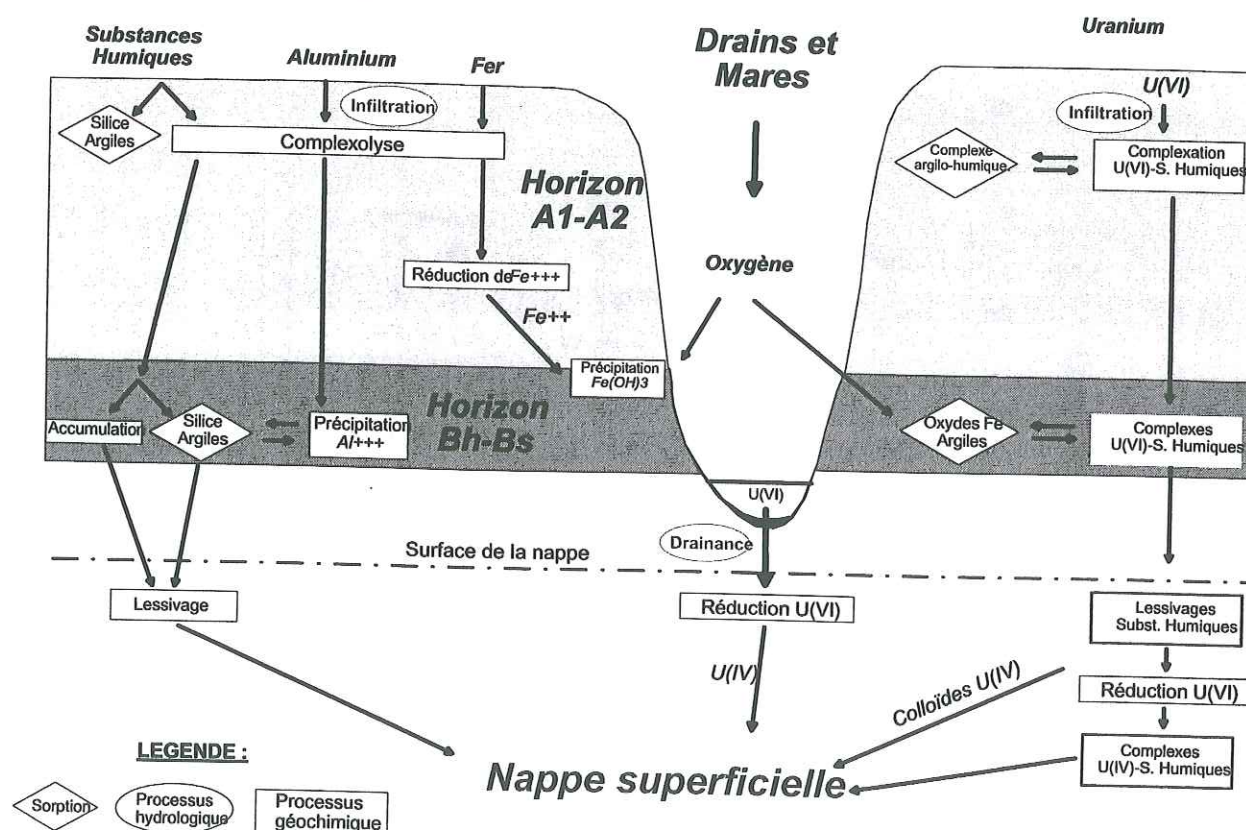


Figure 88. Schéma théorique intégrant la migration de l'uranium dans le cadre hydrogéochimique du podzol des Landes de Gascogne en période de crue et en période d'étéage.

La réduction de U(VI) dans ces conditions est favorable à l'immobilisation de l'uranium par précipitation d'uraninite (Abdelouas et al., 1998a; Charlet et al., 1998), ou favorable à sa mobilité si la précipitation de U(IV) conduit à la formation de colloïdes d'uraninite mobiles (van der Lee et al., 1992). La réduction de U(VI) en U(IV) est donc susceptible de se produire :

- lors de l'infiltration des complexes U(VI)-substances argilo-humiques depuis les horizons de lessivage vers la surface de la nappe,
- lors de la drainance d'eau des drains vers la nappe superficielle.

A l'inverse, le drainage de l'eau depuis les horizons supérieurs du podzol ou depuis la nappe superficielle peut provoquer l'oxydation de l'U(IV) en U(VI), ce qui favorise potentiellement sa sorption sur les oxyhydroxydes de Fe(III) présents dans le réseau de surface.

On a successivement évoqué l'efficacité des réactions de sorption de l'uranium sur le quartz et les argiles dans l'ensemble des horizons du podzol, avec un rôle important des substances humiques comme complexe intermédiaire, et l'existence d'un transport colloïdal de l'uranium favorisé par l'instabilité des conditions géochimiques du milieu, et la présence de ligands forts très mobiles dans le milieu sableux.

On se trouve donc en présence de deux scénarios possible pour décrire le transport réactif de l'uranium à l'échelle du site du TEE, et de sa région :

- (1) *Le transport de l'uranium dans le Sable des Landes est complètement contrôlé par des réactions de sorption qui assurent la fixation de l'uranium dans la partie superficielle du sol.*
De ce modèle "de type Kd", la vitesse de transport de l'uranium est très faible, de l'ordre du millimètre par an. La migration de l'uranium dans le sol depuis les fragments sources est limitée à quelques centimètres en 20 ou 30 ans. Dans le cadre de ce modèle, l'uranium ne parvient pas dans la nappe superficielle, ni dans le réseau de drainage (sauf dans le cas de retombées directes de fragments d'uranium dans les drains des zones C1 et C2 exposées aux retombées des tirs, c'est à dire dans un rayon de quelques centaines de mètres autour des dalles d'essai. Guy et al., 1998; US Army Corps of Engineers, 1997). Ce scénario de mobilité minimale est idéal en terme de risque environnemental.
- (2) *Le transport de l'uranium dans le sable des Landes est contrôlé par des processus colloïdaux qui favorisent sa dissémination rapide sur de longues distances.* La mobilité de l'uranium est assurée soit par des colloïdes d'argiles et de substances humiques qui migrent dans le sol, soit par la précipitation de colloïdes d'U(IV). La vitesse du transport des colloïdes est égale à celle de l'eau, ce qui permet une dissémination rapide de l'uranium vers la nappe, puis vers l'extérieur du site via le réseau de drainage. La filtration réduite des colloïdes dans les horizons sableux perméables, ainsi que leur interactions limitées avec les surfaces des minéraux constituant du sol ne favorise pas la fixation de l'uranium dans le sol. Le facteur limitant du transport réside uniquement dans la cinétique de dissolution de l'uranium métallique sous l'action des agents atmosphériques. Cet effet cinétique "dilue" la source d'uranium dans le temps, ce qui permet une alimentation constante de la nappe superficielle et du réseau de surface par une

quantité limitée d'uranium. Ce scénario un peu "extrême" représente un risque de contamination maximale des eaux de la nappe superficielle, mais aussi des eaux de rivière à une échelle moins locale.

Au cours des investigations de terrain, les données de concentration en uranium dans les divers compartiments du milieu naturel ont apporté des arguments en faveur de chacun des deux scénarios de migration (voir chapitres précédents). **Le scénario probable dans le milieu naturel est donc un mélange des deux scénarios précédents, dans des proportions qu'il reste à établir.**

Les simulations de transport en colonne ont introduit une estimation des importances respective des flux d'uranium "rapide" et "lent" au travers de la matrice sableuse, en tenant compte des effets liés aux perturbations transitoires de la géochimie provoqués par l'infiltration des pluies et les remontées de nappe.

Le transport de l'uranium provoqué par une perturbation de la géochimie de milieu n'intéresse que l'uranium déjà sorbé sur le sable. La désorption de l'uranium est provoquée soit par une augmentation du pH de l'eau interstitielle, soit par une baisse de la force ionique du milieu.

Les essais de transport en colonne et les traçages isotopiques ont montré que la cinétique de désorption est rapide dans le cas d'une perturbation de force ionique, mais que la quantité d'uranium extraite du sable est peu importante (1% du stock d'U disponible). Dans le cas d'un lessivage provoqué par une augmentation du pH, la cinétique de désorption est très lente (en accord avec les observations de Braithwaite et al., 1997), mais que la quantité totale d'uranium lessivée pouvait être importante si la perturbation est de longue durée (jusqu'à 10% du stock d'U disponible en 10 ans) (voir Chap. 43).

Si l'on admet l'analogie entre les mécanismes de transport simulés en colonne et les mécanismes de transport qui existent sur le terrain, la partie supérieure du sol est le siège d'un lessivage de l'uranium est provoqué par les fronts d'infiltration d'eau de pluie et la migration de l'uranium est contrôlée par celle des substances humiques. On a discuté dans le Chapitre 3 d'une migration des substances humiques dans les horizons supérieurs du sol contrôlée par des "effets de front". Il résulte de ce processus une progression de l'uranium par des à-coups consécutifs aux pluies, et qui se manifestent par une concentration temporairement plus élevée en uranium des eaux interstitielles.

L'amortissement de l'infiltration dans les horizons profonds immobilise progressivement l'uranium dans l'attente du prochain épisode pluvieux. La superposition de nombreux épisodes pluvieux au cours du temps entraîne donc un enrichissement global des parties profondes du sol en uranium, d'un facteur 10 par rapport aux valeurs de référence régionales, mais sans accumulation marquée d'uranium dans un horizon particulier.

Ce lessivage "par effet piston" est relayé lors des crues par un lessivage beaucoup plus agressif provoqué par les remontées de la nappe phréatique jusque dans les horizons superficiels du podzol. Ce lessivage intervient dans les horizons de sol dont la concentration moyenne en uranium est de l'ordre de 10 µg/g, et peut provoquer temporairement un enrichissement de l'eau de nappe en uranium à une hauteur de 1 à 10 µg/l.

Le transport dans la nappe est assuré sous forme de colloïdes d'U(IV), colloïdes intrinsèques d'uraninite ou colloïdes humiques ayant complexé de l'U(VI). Une fraction de ces colloïdes est

impliquée dans un transport non retardé dans le sable de l'aquifère, vers l'exutoire le plus proche. Une estimation de la part du transport colloïdal non retardé dans le schéma total de migration de l'uranium a été réalisée en colonne, en traçant la solution d'injection par de l'uranium appauvri. L'utilisation de ratios isotopiques $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ particuliers dans les solutions d'injection a permis de mettre en évidence que :

- 20 % de l'uranium est transporté à la vitesse du traceur dans le cas d'une solution d'injection dont la salinité et la teneur en colloïdes humiques sont à l'équilibre avec le sol
- 5% de l'uranium est transporté à la vitesse du traceur si la salinité de la solution est augmentée d'un facteur 10 environ par rapport au cas précédent, mais qu'on pouvait augmenter cette fraction transportée jusqu'à près de 15% si on enrichissait la solution d'injection en colloïdes.

La transposition de ce résultat sur le terrain dépend fortement de la fraction d'uranium en phase aqueuse qui est complexée par les substances humiques ou argileuses dans l'horizon A du podzol, en champ proche des fragments d'uranium.

La fraction d'uranium complexée par des substances colloïdales dans les eaux naturelles dépend fortement de la nature des colloïdes et de leur abondance. Dans une eau de mer, 50% de l'uranium est lié aux acides humiques, alors que dans des eaux de rivière, entre 30 et 90% de l'uranium est transporté par des colloïdes humiques, argileux ou d'oxydes métalliques (Fe, Mn) (Porcelli et al., 1997). Dans une eau de nappe acide (pH 4) riche en acides humiques, 75% de l'uranium naturel se rencontre sous forme de colloïdes (Zeh et al., 1997), plus particulièrement associé aux fractions granulométriques les plus petites (Zhang et al., 1997). Dans une eau de nappe neutre (pH 7) présentant des teneurs en carbone organique total proches de 2 mg/l, et en présence de 1 µg/l de fer dissout, le rôle des substances humiques dans la complexation de l'uranium s'efface derrière celui des oxyhydroxydes de Fe(III) (Short et Lowson, 1988).

Les substances humiques ont été décrites comme un composé permettant la migration d'une fraction importante d'un radionucléide (Eu) à la vitesse du traceur dans des essais en colonne (Warwick et al., 2000). Dans le cas de l'uranium, ce processus a été suggéré par certains auteurs (Kohler et al., 1996; Ragnarsdottir et Charlet, in press; Read et al., 1998), mais n'avait pas encore été observé en colonne.

Dans des conditions géochimiques proches de celles de l'eau interstitielle du Sable des Landes, Zeh et al. (1997) signale une forte complexation de l'uranium par les substances humiques présentes dans le milieu aquatique.

A pH 4, la seule phase candidate à la sorption de l'uranium dans l'eau interstitielle de l'horizon A du podzol est la phase organique fulvo-humique qui assure le lessivage des métaux par complexolyse. Dans ce cas, on doit donc s'attendre à avoir une fraction de l'uranium complexée par les colloïdes humiques proche de 100%. L'observation dans les essais en colonne de la migration de 5 à 20% environ de l'uranium à travers le sable des Landes à la vitesse de l'eau ne permet pas de conclure que seule une faible fraction de l'uranium total est complexé par les substances humiques dans le milieu aquatique, car on a montré qu'une grande proportion de l'uranium (près de 80%) est sorbé de façon très faiblement réversible sur le sable grâce au rôle des substances humiques comme intermédiaire de sorption pour l'uranium sur le sable.

On a caractérisé un large ensemble de réactions possibles entre l'uranium et les principales phases minérales et organiques constitutives du podzol des Landes, et inscrit ces réactions dans un contexte dynamique qui intègre les mouvements de l'eau entre les divers compartiments géochimiques du milieu, en tenant compte des différences observées entre périodes de hautes eaux et périodes d'étiage.

On peut donc proposer un schéma synthétique (voir Figure 88) résumant qualitativement la place des mécanismes de transport de l'uranium dans le milieu naturel des Landes, en période de crue et en période d'étiage, en conjonction avec le schéma de transport des substances humiques, du fer et de l'aluminium proposé dans le Chapitre 3.

Les essais en colonne sont de bons modèles pour une description qualitative des mécanismes de transport de l'uranium dans le sable des Landes. Toutefois, il paraît difficile d'extrapoler à partir de ces observations des flux d'uranium dans la zone non saturée, et dans la nappe superficielle sur le site. La présence de concentrations élevées en uranium et de rapports isotopiques appauvris dans des forages distants des zones d'essai, ainsi que dans les drains en sortie du site, sont des preuves de l'existence d'un transport rapide de l'uranium sur de longues distances dans le milieu naturel des Landes. Ce modèle **qualitatif** permet une description des processus à l'origine du transport de l'uranium dans le milieu naturel des Landes, mais la complexité des relations géochimiques et hydrologiques entre les différents compartiments du milieu naturel ne permet une estimation réaliste des flux massiques d'uranium depuis la partie superficielle du sol vers la nappe et les drains. Dans les simulations en colonne, l'addition du transport non retardé de l'uranium sous forme complexé et du transport provoqué par un lessivage accidentel prend **une part d'environ 5 à 10% du transport total de l'uranium**. Cette estimation nous permet de relativiser l'importance du transport colloïdal d'uranium (sous forme réduite ou oxydée) par rapport au schéma global de transport de l'uranium sur le site. On explique ainsi la présence d'une concentration en uranium dans les eaux de nappe et de drain pouvant atteindre temporairement quelques microgrammes par litres.

Le rôle majeur des drains dans la propagation de l'uranium dans le milieu naturel est responsable de la composante "longue distance" du transport. Ce mécanisme ne peut exister que par la conjonction d'un transport colloïdal de l'uranium et du rôle particulier des drains dans le schéma hydrogéologique des Landes de Gascogne. Le transport colloïdal de l'uranium dans les Landes de Gascogne reste donc un processus minoritaire, qui se manifeste essentiellement par des concentrations en uranium qui peuvent temporairement atteindre quelques $\mu\text{g/l}$ dans les eaux de drain à l'aval du site, ainsi que dans quelques forages dans la nappe superficielle dans le site. Ces manifestations sont de plus rapidement diluées par les quantités d'eau importantes qui transitent annuellement dans le réseau des écoulements de surface, ainsi que dans la nappe superficielle.

Le transport de l'uranium à l'aval du site n'est principalement réalisé que dans les drains et les rivières. Les colloïdes humiques, argileux et ferrifères assurent le transport de l'uranium, qui se trouve majoritairement contrôlé en milieu fluvial par les mécanismes de sédimentation/remise en suspension liés aux alternances de crues et décrues (Porcelli et al., 1997; Swarzenski et McKee, 1998). L'effet de ce transport d'uranium depuis le TEE jusqu'à l'exutoire de la Leyre (le Bassin d'Arcachon) n'est pas sensible de par les fortes dilutions qui se produisent dans les eaux de nappe (Kaplan et al., 1994) ou de rivière, comment le montrent les mesures réalisées dans la Leyre ($0.041 \mu\text{g/l}$ d'U au niveau d'Arcachon).

Si l'on considère d'une part la fraction minoritaire de l'uranium qui est extrait du sol par l'ensemble des processus de lessivage (entre 1 et 10%), et la fraction réduite de l'uranium ainsi mobilisé qui peut migrer à la vitesse de l'eau (environ 10%), **c'est au final entre 0,1 et 1% du stock d'uranium présent dans le sol qui peut être mobilisé dans le transport colloïdal rapide de l'uranium sur de longues distances, à l'échelle du site.**

De plus, il faut bien souligner l'aspect temporaire de ce transport, qui est très dépendant des conditions d'écoulement dans la zone non saturée (pluies) et dans la nappe phréatique (crues). En fin de compte, **ce sont des signaux très faibles qui nous indiquent l'existence de ce mécanisme de transport sur le terrain** (concentrations dans la nappe supérieures à 5 fois le fond géochimique de $0.02 \mu\text{g/l}$, et marquage isotopique de certaines eaux par de l'uranium appauvri).

PARTIE 5.
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

PARTIE 5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

51. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de la migration de l'uranium dans un milieu naturel : le podzol hydromorphe des Landes de Gascogne. Les objectifs principaux de ce travail de recherche sont principalement **qualitatifs**. Ils visent à l'évaluation du comportement géochimique dans un milieu naturel. Il s'agit de déterminer l'effet de la variabilité spatiale et temporelle des conditions géochimiques et hydrodynamiques du milieu sur les modalités de migration de l'uranium, ainsi que de mettre en évidence le rôle éventuel des fractions particulières et colloïdales dans le transport réactif rapide de l'uranium.

- La détermination de l'hydrogéologie, de la pédologie et de la géochimie des eaux et des sols sur le site du Terrain d'Expérimentation Extérieur du CEA a permis de mettre en évidence :

i/ **la grande homogénéité de composition en éléments majeurs des eaux des divers réservoirs** (sol, nappe, drains), homogénéité qui a déjà été citée par d'autres auteurs (Barrot, 1994; Valéro, 1996), et interprétée dans le sens d'une connexion totale des différents réservoirs d'eaux superficiels et souterrains (Barrot, 1994).

ii/ **la stratification d'acidité et de potentiel redox du milieu depuis la surface du sol sableux jusqu'à la nappe phréatique**. Cette stratification, qui existe dans la majorité des types de sols rencontrés dans la nature (Duchaufour, 1991), s'exprime dans le cas particulier du podzol des Landes par l'existence de **trois pôles géochimiques majeurs** :

- 1- L'horizon sableux superficiel A1-A2 du podzol, acide et hypoxique ;
- 2- L'horizon C et la nappe superficielle, d'acidité plus réduite (proche de la neutralité mais anoxique et réducteur ;
- 3- Les eaux du réseau de surface (mares et drain), neutres et assez bien oxygénées.

Ces trois pôles sont reliés entre eux et se mélangent à des degrés divers en fonction des mouvements d'eau qui se déroulent dans la zone insaturée.

iii/ **les relations qui existent entre le mouvement des colloïdes organiques ou minéraux et les perturbations géochimiques provoquées par les écoulements transitoires de l'eau dans la zone non saturée du sol**, consécutivement à l'infiltration des pluies et aux remontées de la nappe phréatique. Ces relations ont été caractérisées dans des modèles en colonne, au laboratoire. Le principal résultat de ces simulations en colonne est la mise en évidence d'un transfert des substances humiques colloïdales, depuis le sol vers la nappe superficielle, à la vitesse de l'eau.

iv/ **le transport non retardé des substances humiques dans le matériau sableux du podzol des Landes s'accompagne de sorptions réversibles des colloïdes humiques en**

enrobage autour des argiles et des grains de quartz constitutifs du sable. Le transport des substances humiques dans le sol est **un transport réactif, dans lequel les processus de filtration prennent une part importante**.

La conjonction de l'existence dans le sol de colloïdes argilo-humiques facilement mobilisables depuis le sol, et d'une infiltration rapide des eaux de pluie dans la zone insaturée vers la surface de la nappe sont à l'origine du canevas hydrogéochimique sur lequel s'articule l'étude consacrée à l'uranium lui-même.

- La contamination du sol par de l'uranium métallique sous forme d'éclats solides est très localisée autour des zones de tir. En ce qui concerne l'uranium, les résultats obtenus à la suite de l'étude de terrain comprenant le sol, les eaux de nappe, de drain et de mares, ont permis de montrer que :

(1) **La migration de l'uranium dans le sable de l'horizon superficiel est très limitée**. La majorité de l'uranium est retenue dans les premiers 30 cm de sol, la distance de migration de l'uranium depuis un fragment source n'excède pas la dizaine de centimètres.

(2) Une concentration anormalement élevée en uranium dans les horizons profonds du profil est le témoin de **l'extraction d'une partie limitée de l'uranium depuis l'horizon superficiel du sol, et de son transfert vers la surface de la nappe phréatique**.

(3) L'existence de concentrations en uranium dans la nappe superficielle à la périphérie du site 5 à 10 fois plus fortes que la concentration moyenne en uranium dans la nappe à l'échelle régionale (0.02 µg/l) montre **l'existence d'un processus capable de transporter de l'uranium dans le milieu aquatique sur des distances pluri-kilométriques**. Ces observations sont confirmées par la présence d'uranium dans certains forages situés à la limite nord et nord-ouest du site, avec une signature isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ appauvrie démontre leur provenance des zones de tir.

(4) La présence de concentrations élevées en uranium dans les eaux des drains (entre 1 et 25 µg/l max.), et leur variation rapide dans le temps lors des régimes de crue montre **l'implication importante du réseau d'écoulement de surface dans le transport de l'uranium sur de longues distances**.

Il existe donc **deux modalités de transport de l'uranium dans le milieu naturel du podzol landais** : **un transport lent** responsable d'une migration très limitée d'une fraction importante de l'uranium dans le sol, et **un transport plus rapide** capable de transporter des quantités très limitées d'uranium à plusieurs kilomètres des zones d'essais.

- Les essais de rétention et de transport de l'uranium dans le Sable des Landes réalisés en laboratoire ont permis de montrer que :

(5) **La sorption de l'uranium est importante sur tous les horizons du podzol des Landes**. Cette sorption est contrôlée par les matières organiques concentrées dans la fraction particulière < 10 µm. Les substances humiques colloïdales présentes dans le sols assurent le rôle de complexe intermédiaire dans la sorption de l'uranium sur les argiles et des grains de silice de petite taille. La fraction granulométrique du sable > 100 µm participe très peu à la rétention de l'uranium dans le sol.

(6) En l'absence de perturbations géochimiques du milieu, la migration de l'uranium dans le Sable des Landes est très lente, avec un retard de l'uranium par rapport à l'eau est d'environ 3000. Cette migration très lente est contrôlée par la sorption de l'uranium sur les argiles du complexe absorbant, par l'intermédiaire des substances humiques. Ces processus de sorption sont réversibles, mais en l'absence de perturbations géochimiques du milieu les cinétiques de désorption sont très lentes.

(7) Une fraction minoritaire de l'uranium (de l'ordre de 10%) est transporté de façon non retardée par des colloïdes humiques. Le transport colloïdal de l'uranium est fortement dépendant des processus de filtration liés à la taille des colloïdes porteurs. Le retard de l'uranium augmente proportionnellement à la force ionique du milieu.

(8) Toute perturbation des conditions d'acidité et de force ionique dans le sable peut, selon sa nature, favoriser la rétention ou la remise en suspension des colloïdes porteurs d'uranium dans la matrice sableuse. Une augmentation de la force ionique provoque une condensation des chaînes de colloïdes qui se déposent dans le milieu. A l'inverse, une baisse de la force ionique (ou une augmentation du pH) provoquent un lessivage des colloïdes lors du passage du front de la perturbation. Ce dernier phénomène est à l'origine d'une désorption de l'uranium capable de générer des concentrations en uranium importantes dans le milieu aqueux (jusqu'à plusieurs µg/l), mais la quantité extraite du sable par ces processus "accidentels" reste limitée, puisqu'elle ne représente que quelques % du stock total d'uranium disponible dans le sol.

(9) L'utilisation du traceur isotopique ^{233}U pour l'uranium permet de différencier un transport non retardé de l'uranium complexé par les colloïdes humiques à travers la matrice sableuse, et les phénomènes de désorptions liés à l'existence de déséquilibres chimiques dans le milieu.

- La confrontation des simulations de transport en colonne avec les observations sur la migration de l'uranium sur le terrain nous permet de dresser un schéma global décrivant la migration de l'uranium dans un milieu naturel en intégrant le transport dans la zone non saturée, dans la nappe superficielle et dans le réseau d'écoulement de surface.

- Comportement de l'uranium dans les horizons superficiels du podzol :

Le transport de l'uranium dans les horizons A1-A2 du podzol se caractérise par l'importance des réactions de sorption sur les substances humiques qui immobilisent très rapidement l'uranium dans les premiers centimètres de sable. Une fraction limitée (environ 1%) de cet uranium est lessivé par les baisses de force ionique et d'acidité provoquées dans le milieu par l'infiltration des lames d'eau de pluie. Ce lessivage amorce un transport non retardé, mais réactif, de colloïdes humiques porteurs d'uranium vers les horizons profonds du sol.

- Comportement de l'uranium dans les horizons profonds du podzol :

Dans la partie profonde du podzol hydromorphe des Landes (entre 50 cm et 1 m de profondeur environ), les processus qui dominent le transport sont essentiellement de nature colloïdale. L'interaction limitée des colloïdes humiques porteurs d'uranium avec les matériaux de la matrice sableuse se traduit par des teneurs en uranium très basses dans le sable, mais à un niveau de concentration dix fois supérieur au niveau moyen régional. Cet enrichissement exprime l'extraction de l'uranium depuis l'horizon superficiel du podzol, et la présence d'une sorption réversible des complexes urano-humiques sur les grains du sable. Le transfert colloïdal de l'uranium dans cette partie du sol non saturée en eau est étroitement lié à l'infiltration des lames d'eau de pluie, ce qui se traduit potentiellement par un transport de l'uranium "par à-coups" lié au passage des fronts de force ionique. L'hydromorphie prononcée du podzol, qui traduit l'influence des remontées de nappe sur le lessivage des substances humiques depuis les horizons d'accumulation du podzol, explique l'absence d'accumulation d'uranium dans les horizons Bh et Bs dans les zones contaminées. L'augmentation du pH qui accompagne les remontées de nappe provoque un lessivage intense des complexes urano-humiques dans les horizons profonds du podzol, qui inhibe le rôle potentiellement filtrant des horizons d'accumulation Bh et Bs.

- Comportement de l'uranium dans la nappe superficielle :

Les conditions réductrices présentes dans la nappe superficielle provoquent la réduction de U(VI) en U(IV). Cette réduction s'accompagne de la précipitation d'uraninite. Les deux hypothèses que l'on peut formuler sur les conséquences de cette réduction sont :

- 1- La précipitation d'uraninite favorise la rétention de l'uranium dans la matrice sableuse, par isolement d'une phase d'uranium solide depuis le milieu aqueux.
- 2- La précipitation d'uraninite sous forme colloïdale favorise la migration de l'uranium dans l'aquifère superficiel des Landes de Gascogne.

Le manque de données ne nous permet pas de trancher entre ces deux hypothèses. Si l'on se place dans le cadre de l'hypothèse la plus défavorable en terme de risque sanitaire (celle d'un transport favorisé par la présence de colloïdes intrinsèques d'uranium), les vitesses d'écoulements très faibles dans la nappe superficielle sont alors un facteur limitant la dissémination rapide d'une éventuelle contamination dans la nappe.

- Comportement de l'uranium dans le réseau de drainage de surface :

L'oxygénation du milieu aquatique au contact de l'atmosphère entraîne une modification importante de la géochimie de l'uranium sous l'influence des eaux de surface. L'oxydation de Fe(II) en Fe(III) s'accompagne de la précipitation d'oxyhydroxydes de fer sous forme colloïdale. Les conditions d'acidité très modérées du milieu (pH ~6-7) sont favorables à la sorption de l'uranium sur les colloïdes d'oxyhydroxydes de fer. Le drainage des eaux de la

nappe superficielle, ou des horizons supérieurs du sol, est donc suivi d'une sorption de l'uranium sur des substances colloïdales mobiles. La mobilité de l'uranium dans le réseau de surface est dominée par les processus de sédimentation / remise en suspension liés aux alternances cycliques de crues et d'étiages. Le transport d'uranium sous forme colloïdale dans les drains est favorable à une dissémination de la contamination sur des distances importantes, avec des temps caractéristiques de transfert très rapides.

Enfin, les connexions multiples qui existent entre les différents réservoirs favorisent une dissémination de l'uranium, en particulier grâce au rôle distributeur du réseau de drainage superficiel. La dynamique hydrogéologique et géochimique du sol, source de déséquilibres dans le système chimique, doit être prise en compte dans l'étude du transfert de l'uranium.

Il ressort donc de ce travail que les principaux processus responsables du transport de l'uranium dans un milieu naturel proviennent des **réactions de sorption à la surface des solides**. Toutefois, lorsque ces solides sont de taille très réduite, c'est à dire sous forme particulaire ou colloïdale, la sorption de l'uranium à la surface de particules mobiles favorise sa dissémination rapide dans le milieu. Ce mécanisme de transport rapide de l'uranium est conditionné par les modalités d'écoulement de l'eau sur le site, à la fois dans la zone non saturée, dans la zone saturée et dans le réseau de surface. Ce mécanisme de transport colloïdal est potentiellement efficace sur des distances pluri-kilométriques, mais hautement dépendant des processus de filtration qui limitent son importance à un rôle minoritaire dans le schéma global de transport de l'uranium dans le milieu naturel.

52. PERSPECTIVES

Les perspectives de ce travail résident dans deux axes majeurs :

- a. Tout d'abord sur ce site d'étude particulier, il s'agirait d'affiner les échantillonnage de terrain afin de montrer, par les techniques classiques d'ultrafiltration, quelle est l'extension du transport colloïdal dans les divers compartiments aquatiques du milieu, et quelles sont effectivement les colloïdes impliqués dans ce transport. Il s'agirait en quelque sorte d'une "confirmation à l'échelle 1" du modèle exposé dans ce travail de thèse. La conséquence directe de ce travail serait une estimation réelle des flux colloïdaux d'uranium, de leur distribution spatiale et de leur évolution temporelle, en particulier lors des périodes de crue. Dans le même esprit, le couplage des techniques de prélèvements en atmosphère inerte, de l'ultrafiltration, à des moyens analytiques de type XPS⁶ nous permettrait d'ajouter aux informations sur le transport colloïdal l'information sur l'état d'oxydation de l'uranium dans ces composés colloïdaux. On lèverait ainsi le doute qui plane sur l'effet de la réduction de U(VI) sur la mobilité de l'uranium dans les milieux naturels.
- b. Élargir l'étude du transport colloïdal de l'uranium à d'autres contextes naturels dans des sols où les transferts colloïdaux sont importants, mais qui impliquent d'autres ligands que les oxydes de fer ou les substances humiques (ex. : sols latéritiques, calcisols ..). On parviendrait ainsi à une estimation de l'importance des processus colloïdaux de transport de l'uranium dans les milieux naturels, et à évaluer leur importance dans le cas d'études sur sites contaminés, ou dans le but d'une évaluation d'impact sur un site de stockage de déchets par exemple. L'évaluation de l'importance des transports colloïdaux dans les milieux naturels pourrait permettre d'envisager des techniques de remédiation liées aux propriétés colloïdales du transport des métaux, par exemple en favorisant l'utilisation de barrières filtrantes, ou en provoquant des lessivages contrôlés sur des zones contaminés.

⁶ X-ray Photoelectron Spectroscopy

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelouas, A., Lu, Y., Lutze, W. et Nuttall, H.E., 1998a. Reduction of U(VI) to U(IV) by indigenous bacteria in contaminated ground water. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35: 217-233.
- Abdelouas, A., Lutze, W. et Nuttall, E., 1998b. Chemical reactions of uranium in ground water at a mill tailings site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 34: 343-361.
- AEPI, 1995. Health and environmental consequences of depleted uranium use in the U.S. army, Army Environmental Policy Institute, <http://www/aepi.army.mil/Library/>.
- Ahn, J., 1996. Transport of weapons-grade plutonium and boron through fractured geologic media. *Nuclear Technology*, 117(316-328).
- Akcay, H., Kilinc, S. et Karapire, C., 1996. A comparative study on the sorption and desorption of Hg, Th and U on clay. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - Letters*, 241(1): 51-66.
- Ames, L.L., McGarragh, J.E. and Walker, B.A., 1983. Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite. *Clays Clay Miner.*, 31: 343.
- Anderson, R.F., Porcelli, D., Wasserburg, G.J. and Ingri, J., 1998. Particle transport of U-234 - U-238 in the Kalix River and the Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 385-392.
- Anonymous, I., 1998. YSI Instruments 6-series Operations Manual, Revision A, YSI Inc. Yellow Springs, Ohio, USA, 256p.
- Argoud, J., 1999. Etude de la distribution de l'uranium dans les différentes phases de constitution d'un sol., Rapport DESS, Université Joseph Fourier, Institut Dolomieu, Grenoble, 56p.
- Arnold, T., Zorn, T., Bernhard, G. and Nitsche, H., 1998. Sorption of uranium (VI) onto phyllite. *Chemical geology*, 151(1-4): 129-141.
- Artinger, R., 2000. Characterization of groundwater humic substances : influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*, 12: 97-116.
- Artinger, R., Kienzler, B., Schübler, W. and Kim, J.I., 1998. Effects of humic substances on the ²⁴¹Am migration in a sandy aquifer : column experiments with Gorleben groundwater / sediments systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35: 261-275.
- Bargar, J.R., Reitmeyer, R. and Davis, J.A., 1999. Spectroscopic confirmation of uranium (VI)-carbonate adsorption complexes on hematite. *Environmental Science and Technology*, 33(14): 2481-2484.
- Barnett, M.O., Jardine, P.M., Brooks, S.C. and Selim, H.M., 2000. Adsorption and transport of uranium(VI) in subsurface media. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: 909-917.
- Barrot, M.P., 1994. Chimie d'un aquifère des Landes (T.E.E., Gironde), Rapport de DEA, Laboratoire de Géochimie et Métallogénie, Université de Paris VI, 30p.
- Benes, P., Czerwinski, K.R. and Dolansky, J., 1998b. Effect of humic acid on the electrophoretic mobility of uranium(VI) in aqueous solutions. *Radiochimica Acta*, 84: 95-100.
- Benes, P., Kratzer, K., Vlckova, S. and Sebestova, E., 1998a. Adsorption of uranium on clay and the effect of humic substances. *Radiochimica Acta*, 82(367-373).
- Bohn, G., 1970. Redox potentials. *Soil Science*, 112: 39-45.
- Braithwaite, A., Livens, F.R., Richardson, S. and Howe, M.T., 1997. Kinetically controlled release of uranium from soils. *European Journal of Soil Science*, 48: 661-673.
- Braithwaite, A. et al., 2000. Sorption kinetics of uranium-238 and neptunium-237 on a glacial sediment. *Czechoslovak Journal of Physics*, 50(2): 265-269.
- Brenner, I.B. and Tayllor, H.E., 1992. A critical review of inductively coupled plasma-mass spectrometry for geoanalysis, geochemistry and hydrology. Part I. Analytical performance. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 23(5): 355-367.
- Brooks, R.H. and Corey, A.T., 1964. *Hydraulic Properties of Porous Media*, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, USA.
- Brown, P.L., Guerin, M., Hankin, S.I. and Lowson, R.T., 1998. Uranium and other contaminant migration in groundwater at a tropical Australian uranium mine. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35(295-303).
- Bruno, J., Casas, I., Cera, E. and Duro, L., 1997. Development and application of a model for the long-term alteration of UO₂ spent nuclear fuel - Test of equilibrium and kinetic mass transfer models in the Cigar Lake ore deposit. *Journal of Contaminant Hydrology*, 26(1-4): 19-26.
- Bruno, J., De Pablo, J., Duro, L. and Figuerola, E., 1995. Experimental study and modeling of the U(VI)-Fe(OH)₃ surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(20): 4113-4123.
- Buckau, G. et al., 2000. Origin and mobility of humic colloids in the Gorleben aquifer system. *Applied Geochemistry*, 15: 171-179.
- Buffle, J., Perret, D. and Newman, M., 1992. The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particle, colloids and macromolecules. In: J. Buffle and H.P. Van Leeuwen (Editors), *Environmental Particles*. Lewis, pp. 171-230.
- Bunzl, K., Kracke, W., Agapkina, G.I., Tikhomirov, A. and Schleglov, A.I., 1998. Association of Chernobyl derived Pu239+240, Am-241, Sr-90 and Cs-137 with different molecular size fractions of organic matter in the soil solution of two grassland soils. *Radiation and Environmental Biophysics*, 37(3): 195-200.
- Cachoir, C., Gallien, J.P. and Trocellier, P., 1996. Chemical durability of uranium dioxide stored in geologic medium : Uranium remobilisation. *Annales de Chimie-Science des Matériaux*, 21(8): 567-592.
- Casenave, A., 1970. Contribution à l'étude de l'aliros. Thèse de 3ième cycle, Université de Bordeaux, 196 pp.
- Casetta, B., Giaretta, A. and Mezzacasa, G., 1990. Determination of rare earth and other trace elements in rock samples by ICP-Mass Spectrometry : comparison with other techniques. *Atomic Spectroscopy*, 11(6): 222-228.
- Charlet, L., Sylvester, E. and Liger, E., 1998. N-compound reduction and actinide immobilisation in surficial fluids by Fe(II) : the surface Fe(III)OFe(II)OH degrees species, as major reductant. *Chemical Geology*, 151(1-4): 85-93.
- Chibowski, S., Zygmunt, J. and Klimowicz, Z., 1999. Investigation of adsorption and vertical migration of Cs-137 in three kinds of soil at lublin vicinity. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 242(2): 287-295.
- Corapcioglu, M.Y. and Choi, H., 1996. Modeling colloid transport in unsaturated porous media and validation with laboratory column data. *Water Resources Research*, 32(12): 3437-3449.
- Cornell, R.M., 1993. Adsorption of caesium on minerals : A review. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 171: 483-500.
- Courchesne, F. and Hendershot, W.H., 1997. Podzol formation. *Géographie physique et quaternaire*, 51(2): 235-250.
- Crançon, P., Guy, C., Pili, E., Dutheil, S. and Gaudet, J.P., 2000. Modeling of capillary rise and water retention in centrifuge tests using Time Domain Reflectometry. In: NECER

- (Editor), International Symposium on Physical Modelling and Testing in Environmental Geotechnics, La Baule, pp. 199-206.
- CRC, 1968. Handbook of Chemistry and Physics. The Chemical Rubber, Inc., Cleaveland, Ohio, USA, 48th ed., 1920p.
- Cromieres, L., 1996. Sorption d'éléments lourds (U(VI), Np(V), Th(IV), Am(III), Co(II), Cs(I), I(-I)) sur des colloïdes d'hématite. Proposition de mécanismes réactionnels, Université de Paris - sud, Orsay.
- Cumbie, D.H. and McKay, L.D., 1999. Influence of diameter on particle transport in a fractured shale saprolite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 37(1-2): 139-157.
- Cuney, M., Brouand, M., Stussi, J.M. and Gagny, C., 1997. Etude du Massif de Charroux-Civray. In: *Acte des Journées Scientifiques CNRS/ANDRA*. EDP Science, Poitiers, 237p.
- Dasberg, S. and Dalton, F.N., 1985. Time Domain Reflectometry measurements of soil water content and electrical conductivity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49: 293-297.
- Davis, J.A. and Kent, D.B., 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: H. M.F. and W. A.F. (Editors), *Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy*. Min. Soc. Amer., Washington, D.C.
- Davis, J.L. and Chudobiak, W.J., 1975. In-situ meter for measuring relative permittivity of soils, Technical report, Geol. Surv. Can., Ottawa.
- de Marsily, G., 1986. Quantitative Hydrogeology - Groundwater Hydrology for Engineers. Academic Press, Inc. San Diego, California, 439p.
- De Pablo, J. et al., 1999. The oxydative dissolution mechanism of uranium dioxide. I. The effect of temperature in hydrogen carbonate medium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20): 3097-3103.
- De Windt, L. and van der Lee, J., 1999. Cahier d'application du code couplé chimie-transport HYTEC-1D, version 2.4. LHM/RD/99/17, Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France.
- De Windt, L. and van der Lee, J., 2000. The reactive transport code HYTEC : verification and demonstration for version 3.0. LHM/RD/00/23, Ecole des Mines de Paris, Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, France.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J., 1992. An Introduction to the Rock Forming Minerals, 2nd edition, 696p., Longman Scientific & Technical, UK.
- Del Nero, M., Salah, S., Miura, T., Clément, A. and Gauthier-Lafaye, F., 1999. Sorption/desorption processes of uranium in clayey samples of the Bangombé natural reactor zone, Gabon. *Radiochimica Acta*, 87: 135-149.
- Deng, Y.W., 1998. Determination of major inorganic anions in rainwater by capillary electrophoresis. *Water Research*, 32(8): 2249-2256.
- Dhoum, R.T. and Evans, G.J., 1997. Evaluation of uranium and arsenic retention by soil from a low level radioactive waste management site using sequential extraction. *Applied Geochemistry*, 13(4): 415-420.
- Dierckx, A. et al., 1999. Transcom-Clay, Transport of radionuclides due to complexation with organic matter in clay formations. R-3388, Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire, SCK-CEN, Mol, Belgium, 169p.
- Duchaufour, P., 1991. Pédologie. Sols, Végétation, Environnement. Coll. Abrégés. Masson, Paris.
- Durakovic, A., 1999. Medical effects of internal contamination with uranium. *Croatian Medical Journal*, 40(1): 49-66.

- Elless, M.P. and Lee, S.Y., 1998. Uranium solubility of carbonate-rich uranium-contaminated soils. *Water Air And Soil Pollution*, 107(1-4): 147-162.
- Feng, H., Cochran, J.K. and Hirschberg, D.J., 1998. ²³⁴Th and ⁷Be as tracers for the transport and dynamics of suspended particles in a partially mixed estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(17): 2487-2505.
- Fundiger, R., Köhler, K. and Stacheder, M., 1992-1995. Measurement of moisture with the TRIME-method, User's Manual, IMKO GmbH, Ettlingen.
- Gabriel, U., 1998. Transport réactif de l'uranyle : modes de fixation sur la silice et la goethite, expériences en colonne et réacteur fermé ; simulations. Thèse, Université Joseph Fourier - Grenoble, 161 p.
- Gaudet, J.P., 1978. Transferts d'eau et de solutés dans les sols non saturés. Mesures et simulation. Thèse de doctorat, Université de Grenoble.
- Gaudet, J.P. and Vauclin, M., 1987. Transport de l'eau et des substances chimiques dans les milieux partiellement saturés : la colonne et le milieu naturel, Colloque Intern. CNRS, Nancy, France.
- Giaquinta, D.M., Soderholm, L., Yuchs, S.E. and Wasserman, S.R., 1997. The speciation of uranium in a smectite clay : evidence for catalysed uranyl reduction. *Radiochimica Acta*, 76(3): 113-121.
- Gjessing, E. et al., 1998. Multi-method characterisation of natural organic matter isolated from water : characterisation of reverse osmosis-isolates from water of two semi-identical dystrophic lakes basins in Norway. *Water Resources Research*, 32(10): 3108-3124.
- Goblet, P., 1989. Programme METIS : Simulation d'écoulements et de transport miscible en milieu poreux et fracturé. LHM/RD/89/23, Ecole des Mines de Paris - Centre d'Informatique Géologique, Fontainebleau, 171p.
- Grenthe, I. et al., 1992. Chemical Thermodynamics of Uranium, OECD, North-Holland Amsterdam, 711p.
- Guille, G., Goutière, G. and Sornein, J.F., 1995. Les Atolls de Mururoa et Fangataufa (Polynésie Française). I. Géologie-Pétrologie-Hydrogéologie, Ed. Commissariat à l'Energie Atomique - Direction des Essais, Bruyères-le-Châtel, 168p.
- Guy, C. et al., 1998. Bilan environnemental du TEE - Situation actuelle et évaluation du devenir des dépôts d'uranium et de métaux lourds. CEA/DRIF/DASE/SRCE/B3 DO125-19/05/98 n°98RRBC000227, Commissariat à l'Energie Atomique, Direction des Applications Militaires, Bruyères-le-Châtel.
- Hachicha, M., Cheverry, C. and Mhiri, A., 2000. The impact of long-term irrigation on changes of ground water level and soil salinity in northern Tunisia. *Arid Soil Research and Rehabilitation*, 14(2): 175-182.
- Hall, G.E., Vaive, J.E. and Pelchat, J.C., 1996. Performance of inductively coupled plasma mass spectrometry methods used in the determination of trace elements in surface waters in hydrogeochemical surveys. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11: 776-786.
- Hall, G.E.M., 1992. Inductively coupled plasma mass spectroscopy in geoanalysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 44: 201-249.
- Harmand, B., 1996. Contribution à la compréhension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé. Application à la rétention de particules de latex dans un sable. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 226p.
- Harrison, G.R., 1969. Wavelength Table MIT. The MIT Press, Cambridge.
- Haschke, J.M., 1998. Corrosion of uranium in air and water vapor : consequences for environmental dispersal. *Journal of Alloys and Compounds*, 278(1-2): 149-160.

- Hedhili, M.N., Yakshinshiy, B.V. and Meday, T.E., 2000. Interaction of water vapor with UO₂(001). *Surface Science*, 445(2-3): 512-525.
- Higgo, J. et al., 1993. Colloid transport in a glacial sand aquifer. Laboratory and field studies. *Colloids and surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 73: 179-200.
- Hillel, D., 1980. *Fundamentals of Soil Physics*. Academic Press Inc., London.
- Hinz, C., 1998. Analysis of unsaturated /saturated water flow near a fluctuating water table. *Journal of contaminant hydrology*, 33(1-2): 59-80.
- Ho, C.H. and Miller, N.H., 1985a. Adsorption of Uranyl species from bicarbonates solutions onto hematite particles. *Journal of Colloids and Interface Science*, 110(1): 165-171.
- Ho, C.H. and Miller, N.H., 1985b. Effect of humic acid on uranium uptake by hematite particles. *J. Colloid Interface Science*, 110(2): 165-171.
- Hofmann, B.A., 1999. Geochemistry of Natural Redox Fronts - A review. 99-05, National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste, Natural History Museum, Bern, 156p.
- Hsi, C.K.D. and Langmuir, D., 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides : Application of the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1931-1941.
- Hsissou, Y., Murdry, J., Mania, J., Bouchaou, L. and Chauve, P., 1999. Use of the Br/Cl ratio to determine the origin of the salinity of groundwater : a example from the Souss plain (Morocco). *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences. Série II, fascicule A - Sciences de la Terre et des Planètes*, 328(6): 381-386.
- Hudson, E.A. et al., 1999. The structure of U⁶⁺ sorption complexes on vermiculite and hydrobiotite. *Clays and Clay Minerals*, 47:4439-457.
- Idemitsu, K., Obata, K., Furuya, H. and Inagaki, Y., 1995. Sorption behaviour of uranium (VI) on a biotite mineral, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, pp. 981-990.
- Jarvis, K.E., 1988. Inductively coupled plasma mass spectrometry : a new technique for the rapide or ultra-trace level determination of the rare-earth elements in geological materials. *Chemical Geology*, 68: 31-39.
- Jarvis, N.J., Villholth, K.G. and Ulen, B., 1999. Modelling particle mobilization and leaching in macroporous soil. *European Journal of Science*, 50(4): 621-632.
- Kaiser, K. and Guggenberger, G., 2000. The role of DOM sorption to mineral surface in the preservation of organic matter in soils. *Organic Geochemistry*, 31: 711-725.
- Kaplan, D.I., Bertsch, P.M., Adriano, D.C. and Orlandini, K.A., 1994. Actinide association with groundwater colloids in a coastal plain aquifer. *Radiochimica Acta*, 66/67: 181-187.
- Karlton, E. et al., 2000. Surface reactivity of poorly-ordered minerals in podzol B horizons. *Geoderma*, 92(2-4): 265-288.
- Kennedy, J., Billett, M.F., Duthie, D., Fraser, A.R. and Harrison, A.F., 1996. Organic matter in an upland humic podzol : The effect of pH and solute type. *European Journal of Soil Science*, 47(1): 615-625.
- Kersting, A.B. et al., 1999. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site. *Nature*, 397: 56-59.
- Killough, G.G., Rope, S.K., Shleien, B. and Voilleque, P.G., 1999. Nonlinear estimation of weathering rate parameters for uranium in surface soil near a nuclear facility. *Journal of Environmental Radioactivity*, 45(2): 95-118.
- Kim, H., Annable, M.D. and Rao, P.S.C., 1998. Influence of air-water interfacial adsorption and gas-phase partitioning on the transport of organic chemicals in unsaturated porous media. *Environmental Science and Technology*, 32(9): 1253-1259.
- Kim, J.I., Buckau, G., Klenze, R., Rhee, D.S. and Wimmer, H., 1991. Characterisation and complexation of humic acids. EUR 13181, Commission of the European Communities, Luxembourg, 112p.
- Kim, K.H. and Miller, W.P., 1996. Effect of rainfall electrolyte concentration and slope on infiltration and erosion. *Soil Technology*, 9(3): 173-185.
- Kohler, M., Curtis, G.P., Kent, D.B. and Davis, J.A., 1996. Experimental investigations and modelling of uranium (VI) transport under variable chemical conditions. *Water Resources Research*, 32(12): 3539-3551.
- Kretzschmar, R. et al., 1997a. Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media. *Water Resources Research*, 33(5): 1129-1137.
- Kretzschmar, R., Hesterberg, D. and Sticher, H., 1997b. Effect of adsorbed humic substances on surface charge and flocculation of kaolinite. *Soil Sci. Soc. Am.*, 61: 101-108.
- Kretzschmar, R., Holthoff, H. and Sticher, H., 1998. Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite : A dynamic light scattering study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202(1): 95-103.
- Kretzschmar, R. and Sticher, H., 1997. Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil : influence of Ca²⁺ and trace metals. *Environmental Science & Technology*, 31(12): 3497-3504.
- Labonne-Wall, N., Moulin, V. and Vilarem, J.P., 1997. Retention properties of humic substances onto amorphous silica : consequences for the sorption of cations. *Radiochimica Acta*, 79: 37-49.
- Labrot, F., 1996. Le plomb et l'uranium dans l'environnement. Présence, biodisponibilité, toxicité. PhD Thesis, Université de Bordeaux 1, Bordeaux, 270 pp.
- Labrot, F. and Ribeira, D., 1999. "Evolution du pH dans les eaux de surface, des mini-forages et des terres au T.E.E. de mai 1995 à octobre 1998", et "Compte-rendu d'intervention sur le site et résultats des mesures de pH". HF-Rapport 990527, ADEC-TOX, Bordeaux.
- Lakshmi, V. and Wood, E.F., 1998. Diurnal cycles of evaporation using a two-layer hydrological model. *Journal of Hydrology*, 204(1-4): 37-51.
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey.
- Laszak, Y., 1997. Étude des interactions entre substances humiques et uranium (VI) par spectrofluorométrie laser à résolution temporelle. Étude chimique et spectroscopique. Thèse, Université de Paris VI, 185 pp.
- Lehmann, P., Stauffer, F., Hinz, C., Dury, O. and Flühler, H., 1998. Effect of hysteresis on water flow in a sand column with a fluctuating capillary fringe. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33: 81-100.
- Lenhart, J.J. and Honeyman, B.D., 1999. Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20): 2891-2901.
- Lesourd-Moulin, V., 1985. Les acides humiques et leurs interactions avec les éléments métalliques Cu(II), Eu(III), Th(IV), U(VI) : apport d'une méthode de chromatographie par exclusion stérique et recherche de modèles de complexation. Thèse, Université Claude Bernard - Lyon 1, 283 pp.
- Lichtner, P.C., 1993. Continuum formulation of reactive transport. In: P.C. Lichtner, C.I. Steefel and E.H. Oelkers (Editors), *Reactive Transport in Porous Media. Reviews in Mineralogy*. Vol.34 (1-79), The Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 438p.

- Liger, E., 1996. Rôle catalytique des oxyhydroxydes de Fe(III) : réduction de U(VI) par le Fe(II) adsorbé. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 187 pp.
- Liger, E., Charlet, L. and Van Cappellen, P., 1999. Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19-20): 2939-2955.
- Lührmann, L. and Noseck, U., 1998. Model of contaminant transport in porous media in the presence of colloids applied to actinide migration in column experiments. *Water Resources Research*, 34(3): 421-426.
- Lundstrom, U.S., Van Breemen, N. and Bain, D., 2000. The podzolisation process, a review. *Geoderma*, 94(2-4): 91-107.
- Maes, E., Iserentant, A., Herbauts, J. and Delvaux, B., 1999. Influence of the nature of clay minerals on the fixation of radiocaesium in an acid brown earth-podzol weathering sequence. *European Journal of Soil Science*, 50(1): 117-125.
- Maguire, S., Pulford, I.D., Cook, G.T. and Mackenzie, A.B., 1992. Caesium sorption-desorption in clay-humic acid systems. *J. Soil Sci.*, 43: 689-696.
- Manninen, P.K.G., 1995. A rapid method for uranium isotope ratio measurement by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 201(2): 71-80.
- Maraqa, M.A., Wallace, R.B. and Voice, T.C., 1997. Effects of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25(3-4): 199-218.
- Martin, J.M. and Whitfield, M., 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg (Editors), *Trace Metals in Sea Waters*. Plenum, New York, pp. 165-296.
- Martins, J., 1993. Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols : Application au transfert du Pentachlorophenol en colonnes. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, 305 pp.
- Matula, S., 1997. The use of TDR TRIME-FM device to measure soil water content ; TDR method, relative error of measurement. *Rostlinna Vyroba*, 43(6): 293-300.
- McCarthy, J.F. and Zachara, J.M., 1989. Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 196-502.
- McConnell, M.A., Ramanujam, V.M.S., Alcock, N.W., Gabehart, G.J. and Au, W., 1998. Distribution of uranium-238 in environmental samples from a residential area impacted by mining and milling activities. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(5): 841-850.
- McDowell-Boyer, L., Hunt, J. and Sutar, N., 1986. Particle transport through porous media. *Water Resour. Res.*, 22(13): 1901-1921.
- McDowell-Boyer, L.M., 1992. Chemical mobilization of micron-sized particles in saturated porous media under steady flow conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 586-593.
- McEachern, R.J. and Taylor, P., 1998. A review of the oxydation of uranium dioxide at temperatures below 400 degrees Celsius. *Journal of Nuclear Materials*, 254(2-3): 87-121.
- McKinley, J.P., Zachara, J.M., Smith, S.C. and Turner, G., 1995. The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 43(5): 586-598.
- Mermoud, A., 1982. Contribution à l'étude des transferts simultanés d'eau et de solutés en milieu poreux. Thèse, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Miano, T.M. and Senesi, N., 1992. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry. *The Science of the Total Environment*, 117/118: 41-51.
- Mignot, G., 2001. Sorption de l'uranium (VI) sur le quartz et la kaolinite. Thèse, Université de Strasbourg.
- Morrison, S.J., Spangler, R.R. and Tripathi, V.S., 1995. Adsorption of uranium (VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high concentrations of dissolved carbon(IV) and sulfur (VI). *J. Contaminant Hydrology*, 17(4): 333-363.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C. and Phillips, J.L., 1992. The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. *The Science of the Total Environment*, 117/118: 413-423.
- Murphy, R., Lenhart, J.J. and Honeyman, B.D., 1999. The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Colloides and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 157: 47-62.
- Musy, A. and Soutter, M., 1991. *Physique du sol*. Collection Gérer l'Environnement, Lausanne, 335p.
- Nagao, S., Rao, R.R., Killey, R.W.D. and Young, J.L., 1998. Migration behaviour of Eu(III) in sandy soil in the presence of dissolved organic materials. *Radiochimica Acta*, 82(205-211).
- Nakashima, S., Disnar, J.R. and Perruchot, A., 1999. Precipitation kinetics of uranium by sedimentary organic matter under diagenetic and hydrothermal conditions. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 94(7): 993-1006.
- Nitzsche, O. and Merkel, B., 1999. Reactive transport modeling of uranium 238 and radium 226 in groundwater of the Koigstein uranium mine, Germany. *Hydrogeology Journal*, 7(5): 423-430.
- Noack, A.G., Grant, C.D. and Chittleborough, D.J., 2000. Colloid movement through stable soils of low cation-exchange capacity. *Environmental Science and Technology*, 34(12): 2490-2497.
- Padilla, I.Y., Yeh, J.T.C. and Conklin, M.H., 1999. The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 35(11): 3303-3313.
- Panak, P. et al., 1998. Bacteria from uranium mining waste pile : interaction with U(VI). *Journal of Alloys and Compounds*, 271: 262-266.
- Pannetier, R., 1980. *Vade-mecum du technicien nucléaire*, 1 et 2., Ed. SCF du Bastet, Massy, 639p.
- Penrose, W., Polzer, W., Essington, E., Nelson, D. and Orletti, K., 1990. Mobility of plutonium and americium through a shallow aquifer in a semiarid region. *Environ. Sci. tech.*, 24: 228-234.
- Persson, M. and Berndtsson, R., 1998. Texture and electrical conductivity effects on temperature dependency in time domain reflectometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62: 887-893.
- Pili, E. et al., 2001. *Projet LMJ : Point zéro chimique et radiologique de l'environnement du CEA/CESTA, Commissariat à l'Energie Atomique, Direction des Applications Militaires, Bruyères-le-Châtel*, 70p.
- Platel, J.P., 1992. Notice explicative de la carte géologique 1/50000. Feuille de Belin (Landes) n°850. BRGM, Orléans.
- Platel, J.P. and Dubreuilh, J., 1991. Notice explicative de la carte géologique 1/50000. Feuille de Parentis-en-Born (Landes) n°874. BRGM, Orléans.
- Plotnikov, V.I. and Bannykh, V.I., 1997. Sorption of uranium(VI) by metal hydroxides. 2. Sorption of uranium (VI) by trivalent metal hydroxides. *Radiochemistry*, 39(2): 162-164.
- Ponizovsky, A.A., Chudinova, S.M. and Pachepsky, Y.A., 1999. Performance of TDR calibration models as affected by soil texture. *Journal of Hydrology*, 218(1-2): 35-43.

- Porcelli, D., Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., Ingri, J. and Baskaran, M., 1997. The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19): 4095-4113.
- Ragnarsdottir, K.V. and Charlet, L., (in press). Uranium behaviour in natural environments, *Environmental Mineralogy*. Cotter-Howells J., Batchelder M., Valsami-Jones E. (Eds) Mineral. Soc. Great Britain and Ireland.
- Randall, A., Warwick, P., Lassen, P. and Gringrod, P., 1994. Transport of Europium and Iodine through sand columns in the presence of humic acids. *Radiochimica Acta*, 66/67: 363-368.
- Read, D., Ross, D. and Sims, R.J., 1998. The migration of uranium through Clashach Sandstone : the role of low molecular weight organics in enhancing radionuclide transport. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35: 235-248.
- Reimann, C. and de Caritat, P., 1998. Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer Verlag, Berlin, 398p.
- Riise, G., Van Hees, P., Lundstrom, U. and Strand, L.T., 2000. Mobility of different size fractions of organic carbon, Al, Fe, Mn and Si in podzol. *Geoderma*, 94(2-4): 237-247.
- Riou, C., 1999. Géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes. Thèse, Université de Rennes, 293p.
- Ritsema, C.J. and Dekker, L.W., 2000. Preferential flow in water repellent soils : principles and modeling implications. *Journal of Hydrology*, 231: 308-319.
- Rohr, U., Meckel, L. and Ortner, H.M., 1994. Ultratrace analysis of uranium and thorium in glass. Part 1: ICP-MS, classical photometry and chelate-GC. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348: 356-363.
- Roth, K., Schulin, R., Flühler, H. and Attinger, W., 1990. Calibration of Time Domain Reflectometry for water content measurement using a composite dielectric approach. *Water Resour. Res.*, 26: 2267-2273.
- Rothe, A., Weis, W., Kreutzer, K., Hess, U. and Ansorge, B., 1997. Changes in soil structure caused by the installation of time domain reflectometry probes and their influence on the measurement of soil moisture. *Water Resour. Res.*, 33(7): 1585-1593.
- Saiers, J. and Hornberger, G., 1994. First- and second- order kinetics approach for modelling the transport of colloidal particles in porous media. *Water Resour. Res.*, 30(9): 2499-2506.
- Saiers, J.E. and Hornberger, G.M., 1996. The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns. *Water Resources Research*, 32(1): 33-41.
- Saiers, J.E. and Hornberger, G.M., 1999. The influence of ionic strength on the facilitated transport of cesium by kaolinite colloids. *Water Resources Research*, 35(6): 1713-1727.
- Salimgareeva, O.A., Ponizovskii, A.A., Chudinova, S.M., Mironenko, E.B. and Ermolaev, A.M., 1998. Evaluation of spatial variation in the soil water content with time domain reflectometry. *Eurasian Soil Science*, 31(12): 1308-1313.
- Sandino, A. and Bruno, J., 1992. The solubility of $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ and the formation of U(VI) phosphates complexes their influence in uranium speciation in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 4135-4145.
- Sen Gupta, J.G. and Bertrand, N.B., 1995. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. I. Quantification of Y, Th, U, and the Lanthanides. *Talanta*, 42: 1595-1607.
- Senesi, N., Miano, T.M., Provenzano, R.M. and Brunetti, G., 1991. Characterization, differentiation and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, 152(4): 259-271.
- Seta, A.K. and Karathanasis, A.D., 1997. Stability and transportability of water-dispersible soil colloids. *Soil Science Society of America Journal*, 61(2): 604-611.
- Shen, Y.H., 1999a. Sorption of humic acid to soil : the rôle of soil mineral composition. *Chemosphere*, 38(11): 2489-2499.
- Shen, Y.H., 1999b. Sorption of natural dissolved organic matter on soil. *Chemosphere*, 38(7): 1505-1515.
- Short, S.A. and Lowson, R.T., 1988. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{Th}$ activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 2555-2563.
- Sigg, L., Stumm, W. and Behra, P., 1992. *Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Masson, Paris, 391p.
- Sinke, A.J.C., Dury, A.J.C. and Zobrist, J., 1998. Effects of a fluctuating water table : column study on redox dynamics and fate of some organic pollutants. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33(1-2): 231-246.
- Small, H., 1974. Hydrodynamic chromatography. A technique for size analysis of colloidal particles. *J. Col. Int. Sci.*, 48(147-161).
- Sojitra, I., Valsaraj, D., Reible, D. and Thibodeaux, L., 1995. Transport of hydrophobic organics by colloids through porous media. 1. Experimental results. *Colloids and Surfaces*, 94(197-211).
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981. *Aquatic Chemistry . An introduction . Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (Editors), 1996. *Aquatic Chemistry-Chemical equilibria and rates in natural waters*, New York.
- Sun, A.Y. and Zhang, D.X., 2000. Prediction of solute spreading during vertical infiltration in unsaturated, bounded heterogeneous porous media. *Water Resources Research*, 36(3): 715-723.
- Swarzenski, P.W. and McKee, B.A., 1998. Seasonal uranium distribution in the coastal waters off the Amazon and Mississippi rivers. *Estuaries*, 21(3): 379-390.
- Syed, H.S., 1998. Extrapolation studies on adsorption of thorium and uranium at different solution compositions on soils sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 237(1-2): 125-128.
- Syed, H.S., 1999. Comparison studies adsorption of thorium and uranium on pure clay minerals and local Malaysia soil sediments. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 241(1): 11-14.
- Sylwester, E.R., Hudson, E.A. and Allen, P.G., 2000. The structure of uranium(VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14): 2431-2438.
- Testa, C. et al., 1999. Concentration and speciation of plutonium, americium, uranium, thorium, potassium and ^{137}Cs in a Venice canal sediment sample. *Czechoslovak Journal of Physics*, 49: 649-656.
- Tevissen, E., 1993. *Méthodologie d'étude et modélisation du transport de solutés en milieux poreux naturels*. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 168p.
- Thompson, J.L., 1997. Laboratory and field studies related to radionuclides migration at the Nevada Test Site. LA-13419-PR, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 31p.
- Thurman, E.M. (Editor), 1985. *Organic geochemistry of natural waters. Developments in Biogeochemistry*. Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

- Topp, G.C., Davis, J.L. and Annan, A.P., 1980. Electromagnetic determination of soil water content : measurement in coaxial transmission lines. *Water Resour. Res.*, 19: 574-582.
- Torrero, M.E., Baraj, E., De Pablo, J., Gimenez, J. and Casas, I., 1997. Kinetics of corrosion and dissolution of uranium dioxide as a function of pH. *International Journal of Chemical Kinetics*, 29(4): 261-267.
- Tsunashima, A., Brindley, G.W. and Bastovanov, M., 1981. Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite : composition and properties of uranyl montmorillonites. *Clays Clay Miner.*, 29(1): 10-16.
- UMS, 1994. T5 Pressure Transducer Tensiometer, User's Manual Version 1.7. Product Guide, UMS GmbH, Munich.
- UMS, 1995. T4 Pressure Transducer Tensiometer, User's Manual version 1.0. Product Guide, UMS, GmbH, Munich.
- US Army Corps of Engineers, 1997. Resumption of use of depleted uranium at Nellis Air Force Range, Target 63-10, United States Air Force, Nellis Air Force Base, Omaha, Nebraska (USA).
- Vachaud, G., 1968. Contribution à l'étude des problèmes d'écoulement en milieux poreux non saturés, Thèse, Université de Grenoble.
- Valéro, J., 1996. Synthèse géologique, hydrologique, hydrogéologique du T.E.E. DAM/CESTA/DT/PE DO137 n° 96ZZMP000184, Commissariat à L'Energie Atomique, Direction des Applications Militaires, Le Barp, France.
- van der Lee, J., 1997. Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes. Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Fontainebleau, 200 pp.
- van der Lee, J., Ledoux, E. and de Marsily, G., 1992. Modeling of colloidal uranium transport in a fractured medium. *Journal of Hydrology*, 139: 135-158.
- van der Lee, J., 1994. A bibliographical review of colloid transport through the geosphere. EUR 15481, Commission of the European Communities, Luxembourg.
- Van Genuchten, M.T., 1980. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity for unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 892-898.
- Vervoort, R.W., Radcliffe, D.E. and West, L.T., 1999. Soil structure development and preferential solute flow. *Water Resources Research*, 35(4): 913-928.
- Verwey, E. and Overbeek, J., 1948. Theory of the stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam.
- Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A. and Xu, N., 1994. Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite : Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24): 5465-5478.
- Wan, J. and Wilson, J.L., 1994. Colloid transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 30(4): 857-864.
- Warwick, P., Hall, A., Pashley, V., van der Lee, J. and Maes, A., 1999. Zinc and cadmium mobility in podzol soils. *Chemosphere*, 38(10): 2357-2368.
- Warwick, P.W., Hall, A., Pashley, V., Bryan, N.D. and Griffin, D., 2000. Modelling the effect of humic substances on the transport of europium through porous media : a comparison of equilibrium and equilibrium/kinetic models. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42: 19-34.
- Wegehenkel, M., 1998. Using TRIME-TDR for the determination of soil water dynamics on sandy soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 191: 577-582.
- Weitz, A.M., Grauel, W.T., Keller, M. and Veldkamp, E., 1997. Calibration of time domain reflectometry technique using undisturbed soil samples from humid tropical soils of volcanic origin. *Water Resources Research*, 33(6): 1241-1249.
- Welch, A.H. and Lico, M.S., 1998. Factors controlling As and U in shallow ground waters, southern Carson Desert, Nevada. *Applied Geochemistry*, 13(4): 521-539.
- Wildenschild, D. and Jensen, K.H., 1999a. Laboratory investigations of effective flow behavior in unsaturated heterogeneous sands. *Water Resources Research*, 35(1): 17-27.
- Wolery, T.J., 1992. EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations : theoreticel manual, user's guide and related documentation. UCLR-MA-110662 PT III, Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, Livermore, California, 338p.
- Wraith, J.M. and Or, D., 1999. Temperature effect on soil bulk dielectric permittivity measured by time domain reflectometry : experimental evidence and hypothesis development. *Water Resources Research*, 35(2): 361-369.
- Yamanaka, T. and Yonetami, T., 1999b. Dynamics of the evaporation zone in dry sandy soils. *Journal of Hydrology*, 217(1-2): 135-148.
- Yoshida, S. et al., 2000. Concentrations of uranium and ²³⁵U/²³⁸U ratios in soil and plant samples collected around the uranium conversion building in the JCO campus. *Journal of Environmental Radioactivity*, 50: 161-172.
- Young, M.H., Fleming, J.B., Wierenga, P.J. and Warrick, A.W., 1997. Rapid laboratory calibration of time domain reflectometry using upward infiltration. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 61(3): 707-712.
- Yu, C., Warrick, A.W. and Conklin, M.H., 1999. Derived functions of time domain reflectometry for soil moisture measurement. *Water Resources Research*, 35(6): 1789-1796.
- Yu, C., Warrick, A.W., Conklin, M.H., Young, M.H. and Zreda, M., 1997. Two- and three-parameter calibrations of time domain reflectometry for soil moisture measurement. *Water Resources Research*, 33(10): 2417-2421.
- Zachara, J.M., Smith, J.C. and Kuzel, L.S., 1995. Adsorption and dissociation of Co-EDTA complexes on iron oxide-containing subsurface sands. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4825-4844.
- Zaidel, A.N. and Prokofiev, V.K., 1970. Table of Spectral Lines. Library IFI/PLENUM, New-York, London.
- Zegelin, S.J., White, I. and Russell, G.F., 1992. A critique of time domain reflectometry technique for determining field soil water content. In: G.C. Topp, W.D. Reynolds and R.E. Green (Editors), *Advances in Measurement of Soil Physical Properties : Bringing Theory Into Practice*. SSSA Spec. Publ., pp. 187-208.
- Zeh, P., Czerwinski, K.R. and Kim, J.I., 1997. Speciation of uranium in Gorleben groundwaters. *Radiochimica Acta*, 76: 37-44.
- Zhang, Y.J., Bryan, N.D., Livens, F.R. and Jones, M.N., 1997. Selectivity in the complexation of actinides by humic substances. *Environmental Pollution*, 96(3): 361-367.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE 1. COMPOSITION EN ÉLÉMENTS MAJEURS DES DIFFÉRENTS HORIZONS DU SABLE DES LANDES, OBTENUE PAR FLUORESCENCE X, ET EXPRIMÉE EN % MASSIQUE.

Elément Conc. %mass	Sable A1-A2 moyen	Ecart-type A1-A2	B _n	B _s - concrétion ferrugineuse	Horizon C	Ecart-type C
SiO ₂	96,00	2,19	94	65,2	95,65	1,63
Al ₂ O ₃	1,00	0,37	1,93	2,77	1,76	0,35
Fe ₂ O ₃	0,37	0,45	0,2	25,09	0,2	0,01
K ₂ O	0,33	0,10	0,71	0,43	0,63	0,07
MgO	0,07	0,11	0,01	0,01	0,01	0,00
TiO ₂	0,07	0,02	0,08	0,08	0,045	0,05
CaO	0,04	0,05	0,01	0,01	0,155	0,06
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,01	0,32	0,01	0,00
MnO	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00
C.O.T.	0,57	0,15	0,25	0,15	0,145	0,01
Perte au feu	1,80	1,36	2,32	6,65	0,775	0,66
C.E.C. meq/g	0,57	0,15	1,6	1	0,6	-

254

ANNEXE 2. SYNTHÈSE DES MÉTHODES ANALYTIQUES EMPLOYÉES.

Composé	Méthode	Instrument	Performances		Protocole analytique	Références / Remarques
			Limite inf. de détection	Ecart type moyen (2σ)		
Eau tritiée	Scintillation β	Canberra/Packard Flo-one	100 coups/min (CPM)	60 CPM	Comptage : 6 secondes sur raie d'émission β de ³ H à 18.5 keV solutions d'injection : 1 et 10 kBq/ml	Liquide scintillant : Packard Ultima-flo
Uranium (total)	ICP-OES	Jobin-Yvon Ultima JY138 Ultratrace	200 µg/l	100 µg/l	Comptage 2 secondes sur raie d'émission optique à 409.014 nm	[Harrison, 1969 #313; Zaidel, 1970 #312] Utilisation solutions concentrées
Uranium (total) et rapports isotopiques U total ²³⁸ U ²³³ U ²³⁵ U	ICP-MS	PlasmaQuad 2+ (Fisons Instruments)	< 0.01 µg/l < 0.01 µg/l < 0.0001 µg/l < 0.001 µg/l	0.0050 µg/l 0.0050 µg/l < 0.0001 µg/l < 0.0002 µg/l		[Jarvis, 1988 #286; Casetta, 1990 #284; Brenner, 1992 #287; Hall, 1992 #288; Hall, 1996 #283; Riou, 1999 #140; Rohr, 1994 #290; Sen Gupta, 1995 #289; Manninen, 1995 #291].
Fluorescéine	Fluorescence UV	Jasco 821 FP	mesure relative		λ _{EX} = 480 nm λ _{EM} = 510 nm	
Acides humiques	Fluorescence UV	Jasco 821 FP	mesure relative		λ _{EX} = 330 nm λ _{EM} = 430 nm	[Gjessing, 1998 #113; Lesourd- Moulin, 1985 #114; Senesi, 1991 #77; Artinger, 2000 #105; Miano, 1992 #69].

ANNEXE 3. VALIDATION DES PROCÉDURES DE PRÉPARATION ET D'ANALYSE DE L'URANIUM PAR ICP-MS. VALEURS DES CONCENTRATIONS PRÉVUES ET MESURÉES DES BLANCS ET TÉMOINS, AVEC INDICATION DE L'ERREUR DE MESURE (2σ).

Code Echantillon	pH avant préparation	Nature de L'échantillon	Concentration en uranium prévue (µg/l)	
			²³⁸ U	²³³ U
CN01	6,1 à 4,8	Blanc verrerie (eau ultra pure)	0	0
CN02	6,5	Eau de nappe du TEE (forage F19)	0.05 à 0.3	0
CN03	5,9	Eau de pluie	0	0
CN04	4,5	Eau de nappe F19 enrichie en colloïdes naturels		0
CN05	4,1	Effluent en sortie de colonne		0
CN06	7,1	Solution étalon d' ²³³ U (milieu eau de nappe F19)	0.05 à 0.3	0.09
CN07	5	Solution étalon d' ²³³ U (milieu eau de nappe F19 enrichie en colloïdes naturels)		0.09
CN08	6,75	Solution étalon d' ²³⁸ U (milieu eau de nappe F19)	10	0
CN09	4,9	Solution étalon d' ²³⁸ U (milieu eau de nappe F19 enrichie en colloïdes naturels)	10	0
CN10	6,7	Traceur ²³³ U (milieu eau de nappe F19)		9.09
CN11	6,7	Traceur ²³³ U (milieu eau de nappe F19 enrichie en colloïdes naturels)		9.09
CN12	5	Traceur ²³³ U (milieu eau de nappe F19 enrichie en colloïdes naturels)		9.09
CN13	1	Solution d' ²³⁸ U 10µg/l (mil. Eau ultra pure) acidifié, sans préparation chimique	10	0

Echantillon	N ²³⁸ U (cps)	C ²³⁸ U (µg.l ⁻¹)	ΔC ²³⁸ U (µg.l ⁻¹) 2σ	ΔC ²³⁸ U (%) 2σ
CN01	3759	0,165	0,0049	0,3010
CN02	5135	0,227	-	-
CN03	4443	0,191	0,005	0,2699
CN04	32100	1,494	0,0199	0,1336
CN05	18370	0,802	0,0144	0,1795
CN06	4572	0,199	0,0039	0,1964
CN07	27010	1,223	0,0218	0,1782
CN08	100600	4,366	0,0668	0,1531
CN09	279800	12,600	0,3384	0,2685
CN10	5536	0,261	0,0078	0,3022
CN11	22660	1,322	0,0296	0,2242
CN12	20550	1,01	0,0282	0,2796
CN13	333500	14,258	0,2500	0,1753

Echantillon	N ²³³ U (cps)	C ²³³ U (µg.l ⁻¹)	ΔC ²³³ U (µg.l ⁻¹) 2σ	ΔC ²³³ U (%) 2σ
CN01	bdf	0	0	0
CN02	bdf	0	0	0
CN03	bdf	0	0	0
CN04	bdf	0	0	0
CN05	bdf	0	0	0
CN06	1320	0,057	0,0039	0,6901
CN07	1813	0,082	0,0021	0,2612
CN08	bdf	0	0	0
CN09	bdf	0	0	0
CN10	75430	3,556	0,0686	0,1930
CN11	137900	8,050	0,1695	0,2106
CN12	132700	6,530	0,1604	0,2457

ANNEXE 4. COMPOSITION DES SOLUTIONS UTILISÉES DANS LES ESSAIS DE TRANSPORT EN COLONNE

Propriétés du fond géochimique utilisé dans les essais de transport en colonne (eau de nappe, forage F19). Les concentrations en éléments majeurs sont exprimées en mg/l, la solution filtrée à 0.45µm.

Conductivité spécifique (mS/cm)	0.07 à 0.08	Force ionique (Mol/l)	10 ⁻³
O2 dissous (%) (mg/l)	60 à 100 5 à 9	Potentiel redox Eh (mV)	370 à 400
		pH	6.2 à 7.4

Eléments majeurs :			
Na	10	Sulfates	8
Ca	4	Nitrates	0.9
Cl	17	Carbonates	15
Mg	2.3	Silice dissoute	12.4
Al	< 0.03	Résidu sec (mg/l)	117
Fe	0.22	Carbone Organique Total (mg/l)	2.6

Eléments traces :			
Ti (µg/l)	< 10	U (µg/l)	0.22

Propriétés et composition des différentes solutions d'injection utilisées dans les essais de transport en colonne.

Solution	Fond géochimique	Traceurs	pH	Conductivité mS/cm	Force ionique (mol/l)	Potentiel redox Eh (mV)
A	Eau distillée	néant	5.2	0.002	< 10 ⁻⁵	470
B	Eau de nappe F19	néant	6.5	0.08	5.10 ⁻⁴ à 10 ⁻³	400
C	Eau F19 saline ⁷	néant	6,5	0.435	10 ⁻²	400
D	Eau F19	Ac.Hum. Fluka, HTO	6	0.045	10 ⁻³	370
E	Eau F19	Colloïdes naturels, HTO	4.7	0.082 à 0.11	10 ⁻³	400
F	Eau F19 saline ⁸	²³³ U	6.7	0.435	10 ⁻²	400
G	Eau F19	²³⁸ U	6.8	0.078	5.10 ⁻⁴	500
H	Eau F19 saline ⁸	Colloïdes nat., ²³³ U	5.0	0.435	10 ⁻²	410

Solution	Nature	Composition générale (mg/l)			
		Al	Fe	K	Ti
B	Eau de nappe F19	< 0.03	0.22	1.5	< 0.01
E	Eau F19 + colloïdes naturels	1.59	0.32	3.2	0.123

Solution	Nature	C.O.T	Silice	Nitrates	Résidu sec
B	Eau de nappe F19	2.6	12.4	< 0.1	117
E	Eau F19 + colloïdes naturels	29.5	22.4	2.4	202

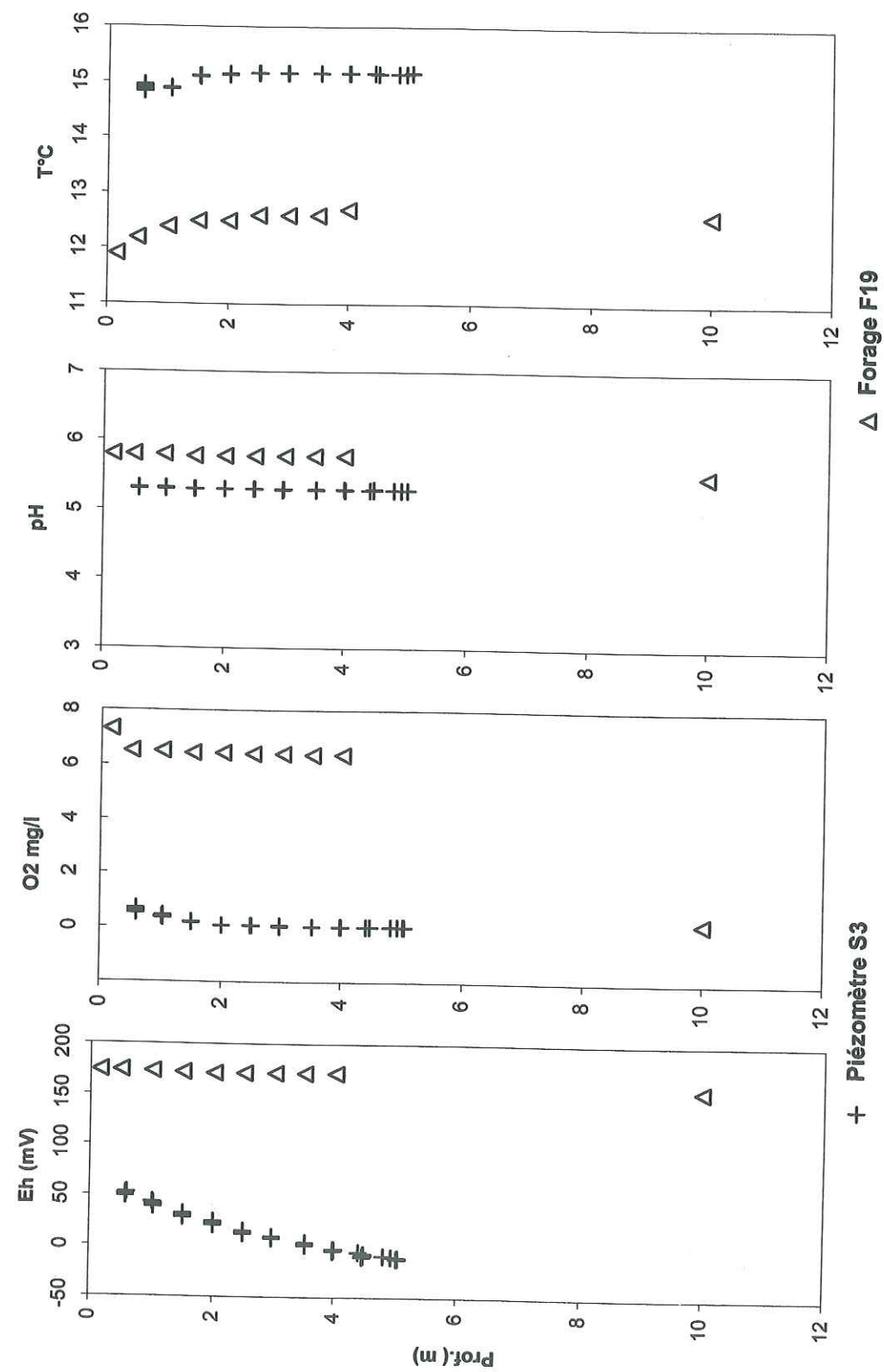
⁷ L'augmentation de salinité est réalisée par ajout d'une quantité suffisante de NaCl dans l'eau de nappe pour augmenter la force ionique d'un facteur 10.

⁸ La salinité élevée de cette solution provient de la neutralisation par NaOH de la matrice de stockage HNO₃ (4M) des sources liquides d' ²³³U

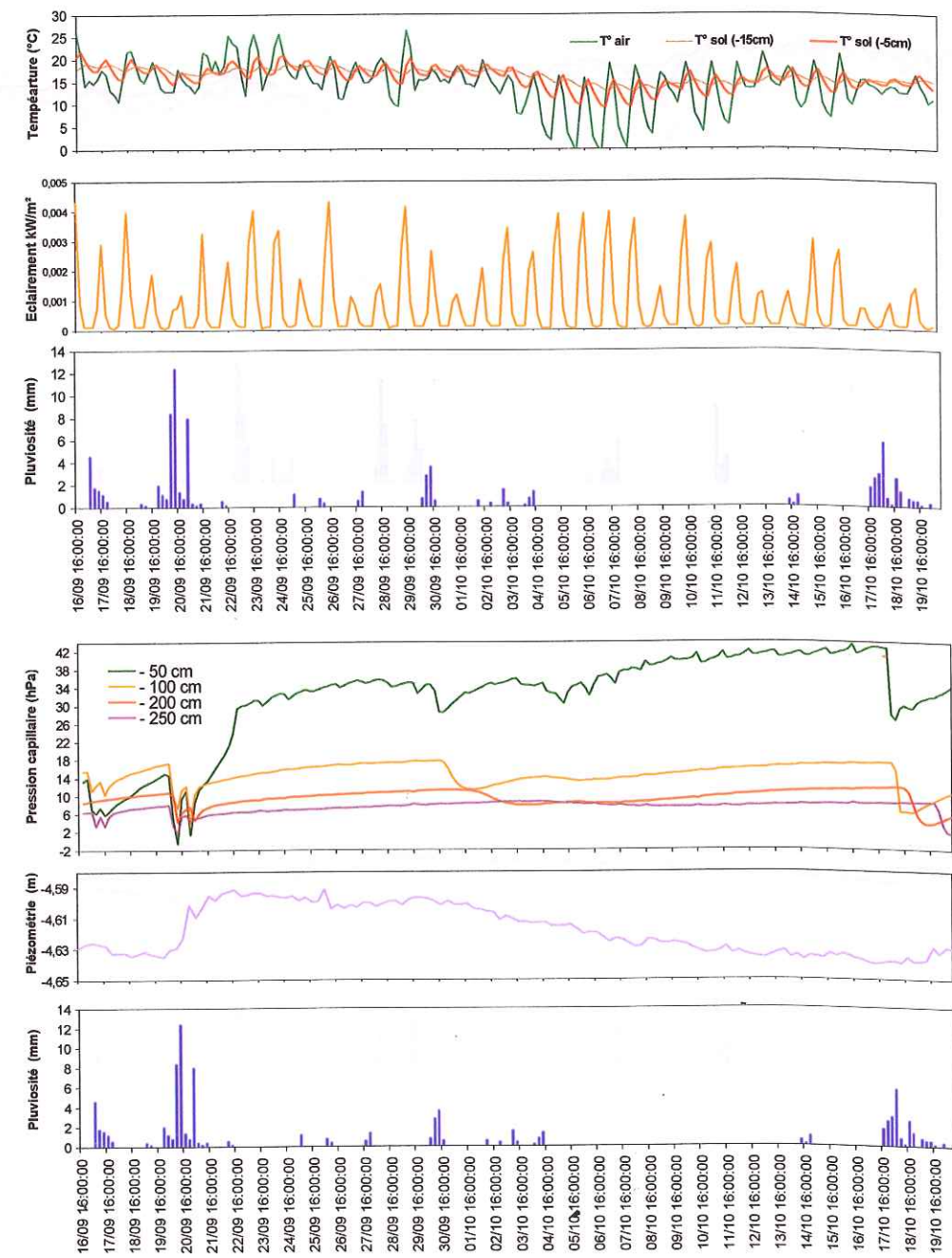
ANNEXE 4. (SUITE)

Solution	Nature	Teneurs en uranium		
		²³⁸ U (µg/l)	²³³ U (µg/l)	²³⁵ U/ ²³⁸ U
B	Eau de nappe F19	0.22 ± 0.05	0	0.7 ± 0.1
E	Eau F19 + colloïdes naturels	1.1 ± 0.03	0	0.7 ± 0.1
F	Eau F19 saline + ²³³ U	0.2 ± 0.03	3.55 ± 0.1	< bdf
G	Eau F19 + ²³⁸ U	5.61 ± 0.1	0	0.26 ± 0.05
H	Eau F19 saline + Colloïdes naturels + ²³³ U	1.01 ± 0.1	5.04 ± 0.3	0.7 ± 0.1

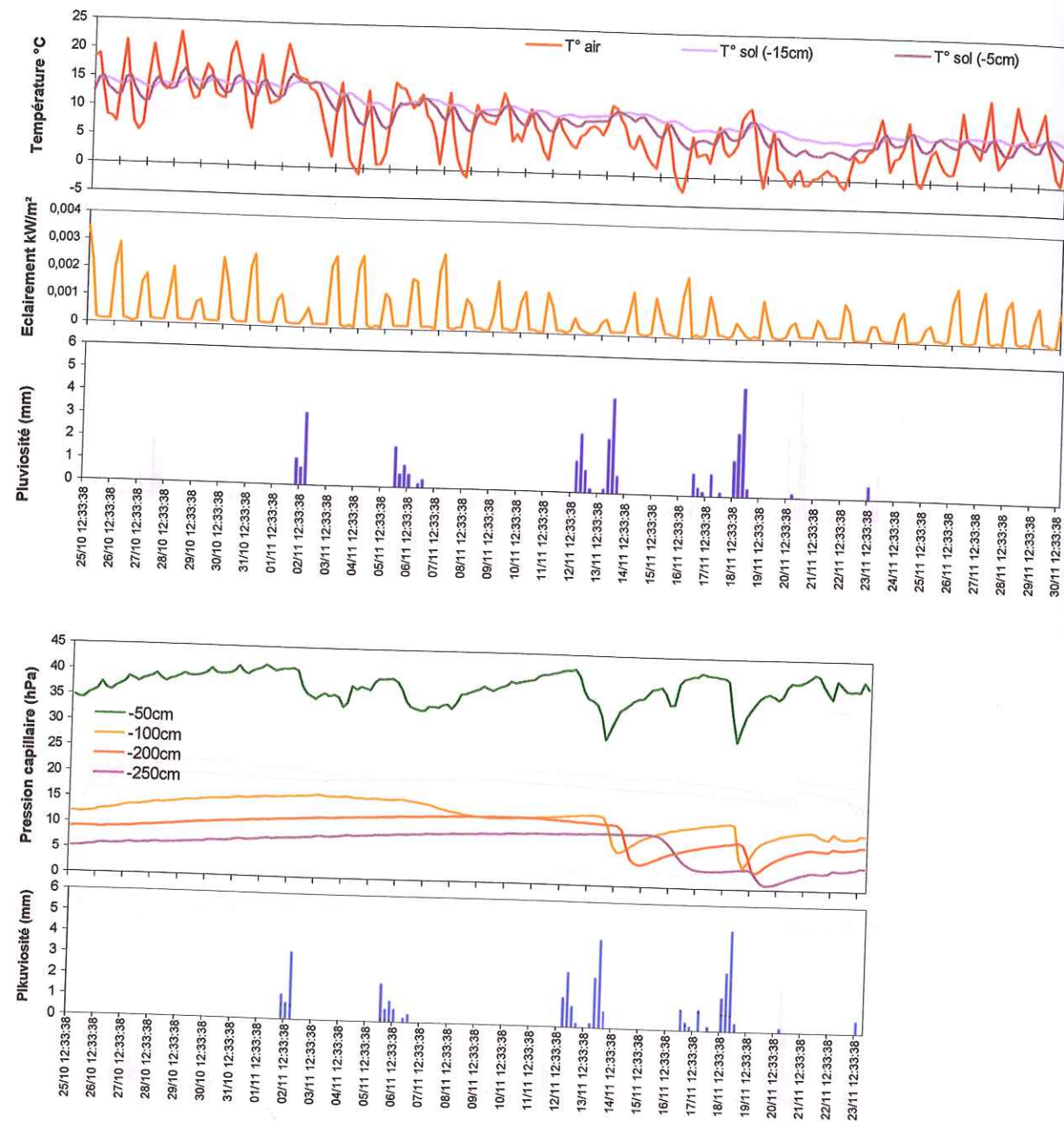
ANNEXE 5. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DE L'EAU DE LA NAPPE SUPERFICIELLE EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA PROFONDEUR DANS LE FORAGE F19 ET LE PIÉZOMÈTRE S3 DE LA ZONE C1.



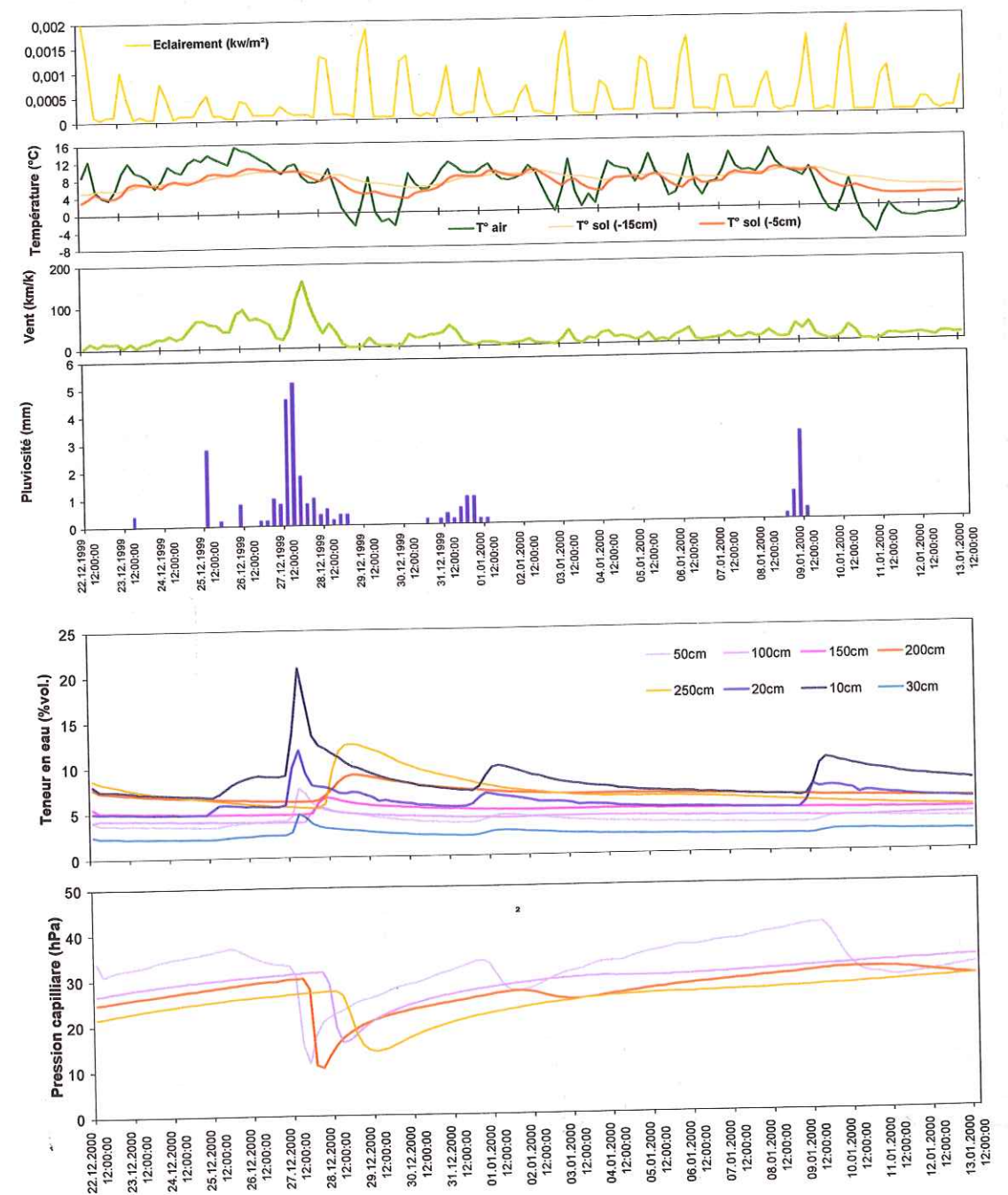
ANNEXE 6 (1) : ENREGISTREMENT DES CONDITIONS HYDRIQUES ET MÉTÉOROLOGIQUES DANS LA ZONE INSATURÉE DES SOLS AU CEA/CESTA (LE BARP, 33) POUR LA PÉRIODE DU 16 SEPTEMBRE 1999 AU 19 OCTOBRE 1999.



ANNEXE 6 (2) : ENREGISTREMENT DES CONDITIONS HYDRIQUES ET MÉTÉOROLOGIQUES DANS LA ZONE INSATURÉE DES SOLS AU CEA/CESTA (LE BARP, 33) POUR LA PÉRIODE DU 25 OCTOBRE 1999 AU 30 NOVEMBRE 1999.



ANNEXE 6 (3) : ENREGISTREMENT DES CONDITIONS HYDRIQUES ET MÉTÉOROLOGIQUES DANS LA ZONE INSATURÉE DES SOLS AU CEA/CESTA (LE BARP, 33) POUR LA PÉRIODE DU 22 DÉCEMBRE 1999 AU 13 JANVIER 1999.



ANNEXE 7 (1). SYNTHÈSE DES DONNÉES SUR LA COMPOSITION EN ÉLÉMENTS MAJEURS (MG/L) ET LE PH DES EAUX, SÉDIMENTS ET SOLS

	HZ2P1	Z3P1	HZ3P1	Z3P2	Z1P1	HZ1P1	Drain C1	Mare C1 nord
Na	5,15	8,6	5	11,65	9,15	5,4	10,2	9,8
K	1	0,85	0,95	1	1,6	0,9	1,3	1,2
Mg	0,95	1,4	0,85	1,6	3,1	1,1	2,2	2,5
Ca	14,1	20,3	15,5	18,6	13,7	14,9	4	5,5
Cl					14	9,3	18	16
Nitrates					3,8	29,9	2,15	2,3
Sulfates					13,6	6,4	7,4	8,2
Carbonates					39	15,6	12,4	17,2
Al					0,08	0,02	0,05	0,07
Fe					0,12	0,17	0,4	0,5
C.O.T.					13,4	5,3	6,5	10,2
pH (10/97)	6,75	7,05	6,72	6,4	7	6,4	5,6	7
pH (03/97)								7,15
pH (01/97)							7,65	

Source : (Guy et al., 1998)

	F2	F6	F12	F15	F19	F21	FA
Na	18	14	10,4	10,2	10	13,4	9,4
K	4,45	2,25	0,8	1	1,2	0,6	3,2
Mg	2,8	1,65	4,6	1,7	2,45	0,1	3,2
Ca	6,4	4,1	3,65	2,7	2,6	0,7	5
Cl					13,3		20,6
Nitrates					0,1		1,6
Sulfates					8		13,9
Carbonates					15,2		6,5
Al					0,08		0,09
Fe					1,2		0,8
C.O.T.					2,7		2,1
pH (07/10/97)	6,7	6,3	6,55	6,58	6,45	6,8	5,7
pH (01/97)	7,34			7,35	7,4	7,7	7,15

Source : (Guy et al., 1998)

	F2	F3	F6	F17	F18	Drain	Drain
Ca	5	5	4,6	4	18	8	3
Mg	3,8	2,8	4,2	2	2,4	2,8	2,55
Na+K	14	12	17,5	14	23	13	11,5
Cl	23	20	28	16	23	23	19,5
SO4--	6	17	5	7,7	12	13	9
HCO3-	32	6,2	32	18	68	18	6
pH	6	6	6	6	7,4	6,4	5,5

Source : (Valéro, 1996)

ANNEXE 7 (2). SYNTHÈSE DES DONNÉES SUR LA COMPOSITION EN ÉLÉMENTS MAJEURS (MG/L) ET LE PH DES EAUX, SÉDIMENTS ET SOLS

Point :	Localisation	Nature	pH moyen de l'eau	Ecart-type
0	Près forage F6	drain ou mare	6,38	0,44
1	Près forage FB	mini-forage	6,02	1,07
2	Champ nord du forage F21	drain ou mare	6,15	0,79
3	Champ nord du forage F19	mini-forage	5,71	0,82
4	Champ nord du forage F19	mini-forage	6,24	0,41
5	Près forage F17	mini-forage	6,44	0,25
6	Près forage F28	mini-forage	5,44	0,64
7	nord de la zone C2	mini-forage	5,35	1,14
8	Zone C2	drain ou mare	6,24	0,91
9	près du forage D	drain ou mare	6,31	0,7
10	Près de la mare nord - Point M	mini-forage	5,13	0,93
11	Champ nord - Point M	mini-forage	5,13	0,84
12	Entre forages F17 et F28	mini-forage	5,35	0,82
13	Extérieur du site entre F13 et F14	drain ou mare	6,28	0,57
14	Extérieur du site au nord de l'entrée	drain ou mare	6,51	0,35
Drain C2		drain ou mare	6,82	0,3

Source : (Labrot et Ribeira, 1999)

Période : mai 1995 à octobre 1998

Point :	Localisation	pH moyen du sol	Ecart-Type
0	Près forage F6	5,71	0,58
1	Près forage FB	4,4	0,99
2	Champ nord du forage F21	5,56	0,87
3	Champ nord du forage F19	5,13	0,94
4	Champ nord du forage F19	6,21	0,69
5	Près forage F17	6,43	1,2
6	Près forage F28	5,39	0,86
7	nord de la zone C2	5,19	1,24
8	Zone C2	5,02	0,91
9	près du forage D	5,43	0,93
10	Près de la mare nord - Point M	5,43	0,55
11	Champ nord - Point M	5,64	0,74
12	Entre forages F17 et F28	5,49	0,64
13	Extérieur du site entre F13 et F14	6,34	1,13
14	Extérieur du site au nord de l'entrée	6,27	0,74

Source : (Labrot et Ribeira, 1999)

Période : mai 1995 à octobre 1998

ANNEXE 7 (3). SYNTHÈSE DES DONNÉES SUR LA COMPOSITION EN ÉLÉMENTS MAJEURS (MG/L) ET LE PH DES EAUX, SÉDIMENTS ET SOLS

Point	Nature	pH moyen	Ecart-type
FD	Eau de forage	6,64	0,2
HZ2	Eau de forage	6,79	0,17
Piézo 1 zone C2	Eau de forage	6,74	0,08
F6	Eau de forage	7,83	0,04
F10	Eau de forage	6,89	0,08
F3	Eau de forage	7,56	0,04
F17	Eau de forage	6,3	0,13
F18	Eau de forage	6,6	0,38
F28	Eau de forage	7,78	0,06
mare M1	eau de surface	7,24	0,1
mare M2	eau de surface	6,95	0,07
drain Q2	eau de surface	6,8	0,04
mare C1 Est	eau de surface	7,73	0,1
mare temporaire C1 Sud	eau de surface	6,97	0,16
mare C2	eau de surface	7,76	0,5
drain F17	eau de surface	7,25	0,18
drain M-F10	eau de surface	6,23	0,04
drain Q5	eau de surface	7,11	0,06

Source : (Labrot et Ribeira, 1999)

Période : mai 1999

Point	Nature	pH moyen	Ecart-type
mare M1	sédiment	6,26	0,3
mare M2	sédiment	5,8	1,28
drain Q2	sédiment	6,13	0,08
mare C1 Est	sédiment	6,69	0,04
mare temporaire C1 Sud	sédiment	6,35	0,06
mare C2	sédiment	6,03	0,25
drain F17	sédiment	5,72	0,1
drain M-F10	sédiment	4,84	0,05
drain Q5	sédiment	5,76	0,08

Source : (Labrot et Ribeira, 1999)

Période : mai 1999

ANNEXE 7 (4) PH DE L'EAU EN ÉQUILIBRE AVEC LE SOL

Localisation du sol	pH moyen	Ecart-type
20m SE de la zone M	4,89	0,87
50m SE de la zone M	5,44	0,06
100m SE de la zone M	4,3	0,14
200 m SE de la zone M	3,55	0,09
500m SE de la zone M	5,4	0,11
1000m SE de la zone M	3,55	0,06
20m SW de la zone M	4,74	0,04
50m SW de la zone M	4,13	0,06
100m SW de la zone M	4,77	0,09

Source : (Labrot et Ribeira, 1999)

Période : mai 1999

Localisation du sol	pH moyen	Ecart-type
200m SW de la zone M	4,38	0,24
500m SW de la zone M	4,42	0,24
1000m SW de la zone M	3,98	0,15
20m NE de la zone M	5,08	0,22
50m NE de la zone M	5,18	0,16
100m NE de la zone M	5,74	0,16
200m NE de la zone M	4,85	0,06
500m NE de la zone M	4,01	0,11
1000m NE de la zone M	4,51	0,47

ANNEXE 8 (1). INDICES DE SATURATION MINÉRALE CALCULÉS DANS LES EAUX DU TEE

Indices calculés de saturation minérale dans les eaux de drain du TEE pour deux valeurs de pH (pH=5.5 et 6.8) représentatives des eaux de surface.

Minéral	log (Q/K) à pH 5.5	log (Q/K) à pH 6.8
Beidellite (Ca, K,Mg, Na)	4.4 ± 0.3*	5.8 ± 0.3*
Boehmite	2.2	2.6
Diaspore	2.6	3.0
Gibbsite	2.0	2.4
Goethite	2.6	6.02
Hématite	6.2	13.0
Illite	2.7	5.1
Kaolinite	5.3	6.1
Montmorillonite (Ca, K, Ma, Na)	2.1 ± 0.3*	4.1 ± 0.3*
Nontronite (Ca, K, Ma, Na)	11.3 ± 0.3*	15.7 ± 0.3*

* la valeur donnée l'est pour un minéral composite, calculé comme la moyenne des pôles purs K, Ca, Mg et Na

Indices calculés de saturation minérale dans les eaux de mare du TEE pour un pH de 7,3.

Minéral	log (Q/K)	Minéral	log (Q/K)
Beidellite (Ca, K,Mg, Na)	4.7 ± 0.3*	Hématite	13.7
Boehmite	2.3	Illite	4.4
Diaspore	2.8	Kaolinite	5.2
Gibbsite	2.1	Montmorillonite (Ca, K, Ma, Na)	3.4 ± 0.3*
Goethite	6.3	Nontronite (Ca, K, Ma, Na)	15.8 ± 0.3*

* la valeur donnée l'est pour un minéral composite, calculé comme la moyenne des pôles purs K, Ca, Mg et Na

Indices de saturation minérale log (Q/K) calculés dans les eaux de la nappe superficielle du TEE, avec effet de la variation du pH et de l'Eh.

Minéral	Nappe superficielle pH 5,3 et Eh=-5mV	Effet du pH pH=6,6 et Eh=-5mV	Effet du pH et de l'Eh pH=6,6 et Eh=390mV
Beidellite (Ca, K,Mg, Na)	5,5 ± 0,3*	7,7 ± 0,3*	7,7 ± 0,3*
Boehmite	2,1	2,94	2,94
Diaspore	2,5	3,53	3,53
Fe(OH) ₃	<0	< 0	1,39
Gibbsite	1,9	2,7	2,7
Goethite	< 0	1,32	6,5
Hématite	< 0	3,6	13,9
Illite	3,7	6,9	6,9
Kaolinite	5,8	7,4	7,4
Montmorillonite (Ca, K, Ma, Na)	3,2 ± 0,3*	5,9 ± 0,3*	5,9 ± 0,3*
Nontronite (Ca, K, Ma, Na)	< 0	7,7 ± 0,3*	18,0 ± 0,3*

* la valeur donnée l'est pour un minéral composite, calculé comme la moyenne des pôles purs K, Ca, Mg et Na

ANNEXE 8 (2). INDICES DE SATURATION MINÉRALE CALCULÉS DANS LES EAUX DU TEE

Horizon A1-A2

Indices calculés de saturation minérale dans les eaux interstitielles de l'horizon A1-A2, à pH 3.5

Minéral	log (Q/K)	Minéral	log (Q/K)
Beidellite (Ca, K,Mg, Na)	< 0.5	Hématite	< -0.5
Boehmite	< -0.5	Illite	< -0.5
Diaspore	< -0.5	Kaolinite	< -0.5
Gibbsite	< -0.5	Montmorillonite (Ca, K, Ma, Na)	< -0.5
Goethite	< -0.5	Nontronite (Ca, K, Ma, Na)	< -0.5

Horizon Bh

Indices calculés de saturation minérale dans les eaux interstitielles de l'horizon Bh, à pH 4.6 et Eh = 390mV

Minéral	log (Q/K)	Minéral	log (Q/K)
Beidellite (Ca, K,Mg, Na)	< -0.5	Hématite	4.2
Boehmite	0.2	Illite	< -0.5
Diaspore	0.6	Kaolinite	0.36
Gibbsite	0.01	Montmorillonite (Ca, K, Ma, Na)	< -0.5
Goethite	1.63	Nontronite (Ca, K, Ma, Na)	4.0 ± 0.3*

* la valeur donnée l'est pour un minéral composite, calculé comme la moyenne des pôles purs K, Ca, Mg et Na

Indices calculés de saturation minérale dans les eaux interstitielles de l'horizon Bh, à pH 4.6 et Eh = 150 mV

Minéral	log (Q/K)	Minéral	log (Q/K)
Beidellite (Ca, K,Mg, Na)	< -0.5	Hématite	< -0.5
Boehmite	0.19	Illite	< -0.5
Diaspore	0.6	Kaolinite	0.36
Gibbsite	0.007	Montmorillonite (Ca, K, Ma, Na)	< -0.5
Goethite	< -0.5	Nontronite (Ca, K, Ma, Na)	< -0.5

ANNEXE 9. VALEURS DU BRUIT DE FOND RÉGIONAL EN URANIUM DANS LES SOLS ET LES EAUX.

Activités spécifiques, concentration en uranium total et rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ d'échantillons de sols prélevés dans la région du TEE, d'après (Guy et al., 1998).

Localisation par rapport au TEE	^{238}U Bq/g	^{235}U Bq/g	Concentration en U total $\mu\text{g/g}$	Rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (%)
ouest	$(10,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$	$(0,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$0,83 \pm 0,10$	$0,75 \pm 0,2$
est	$(6,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$	$(0,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$0,49 \pm 0,08$	$0,76 \pm 0,3$
nord	$(8,5 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$	$(0,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$0,68 \pm 0,1$	$0,73 \pm 0,2$

Quelques valeurs régionales de concentration en uranium dans la nappe superficielle des Landes de Gascogne, exprimée en $\mu\text{g/l}$, d'après (Guy et al., 1998) et (Pili et al., 2000).

Lieu	U ($\mu\text{g/l}$)	Rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (%)
Exploitation de Mr. Durand	0.02 – 0.03	
Vieux Lugos	0.02	
Le Barp - CEA/CESTA Piézomètre PZ12	0.048 ± 0.0012	0.71 ± 0.07
Le Barp - CEA/CESTA Piézomètre PZ11	0.017 ± 0.0007	0.75 ± 0.16
Le Barp - CEA/CESTA Piézomètre P3	0.070 ± 0.002	0.65 ± 0.06

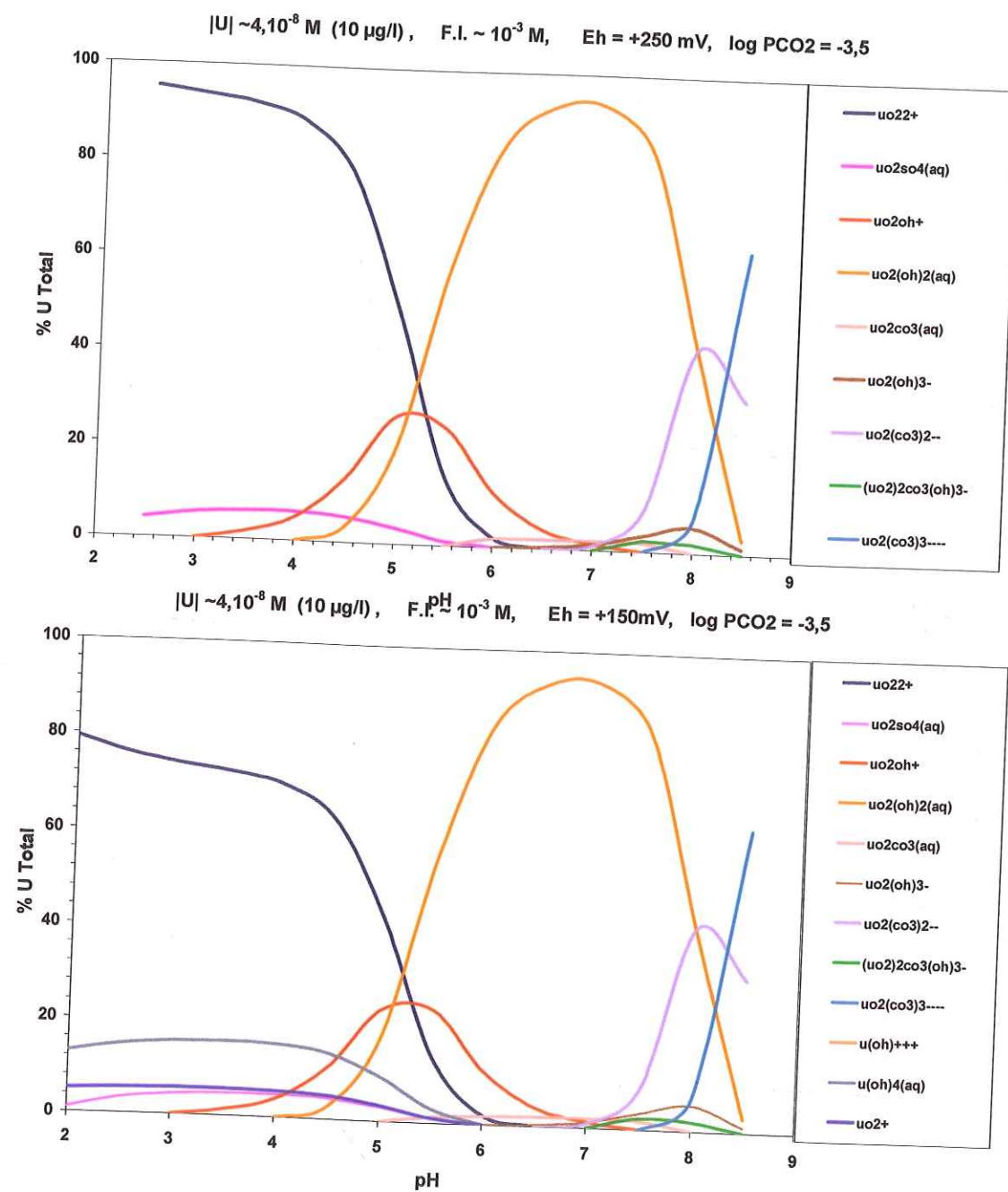
Quelques valeurs régionales de concentration en uranium dans les eaux de rivière et de mare dans les Landes de Gascogne, dans le bassin versant de la Leyre, entre le CEA/CESTA (Commune du Barp, 33) et le Bassin d'Arcachon, d'après (Pili et al., 2000).

Lieu et (nature du prélèvement)	U ($\mu\text{g/l}$)	Rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (%)
Hourcade (rivière)	0.037 ± 0.002	0.68 ± 0.11
Lassieux (rivière)	0.079 ± 0.004	0.79 ± 0.08
Pont de Lamothe (rivière)	0.031 ± 0.002	0.73 ± 0.17
Lassime (mare)	0.011 ± 0.001	0.67 ± 0.24

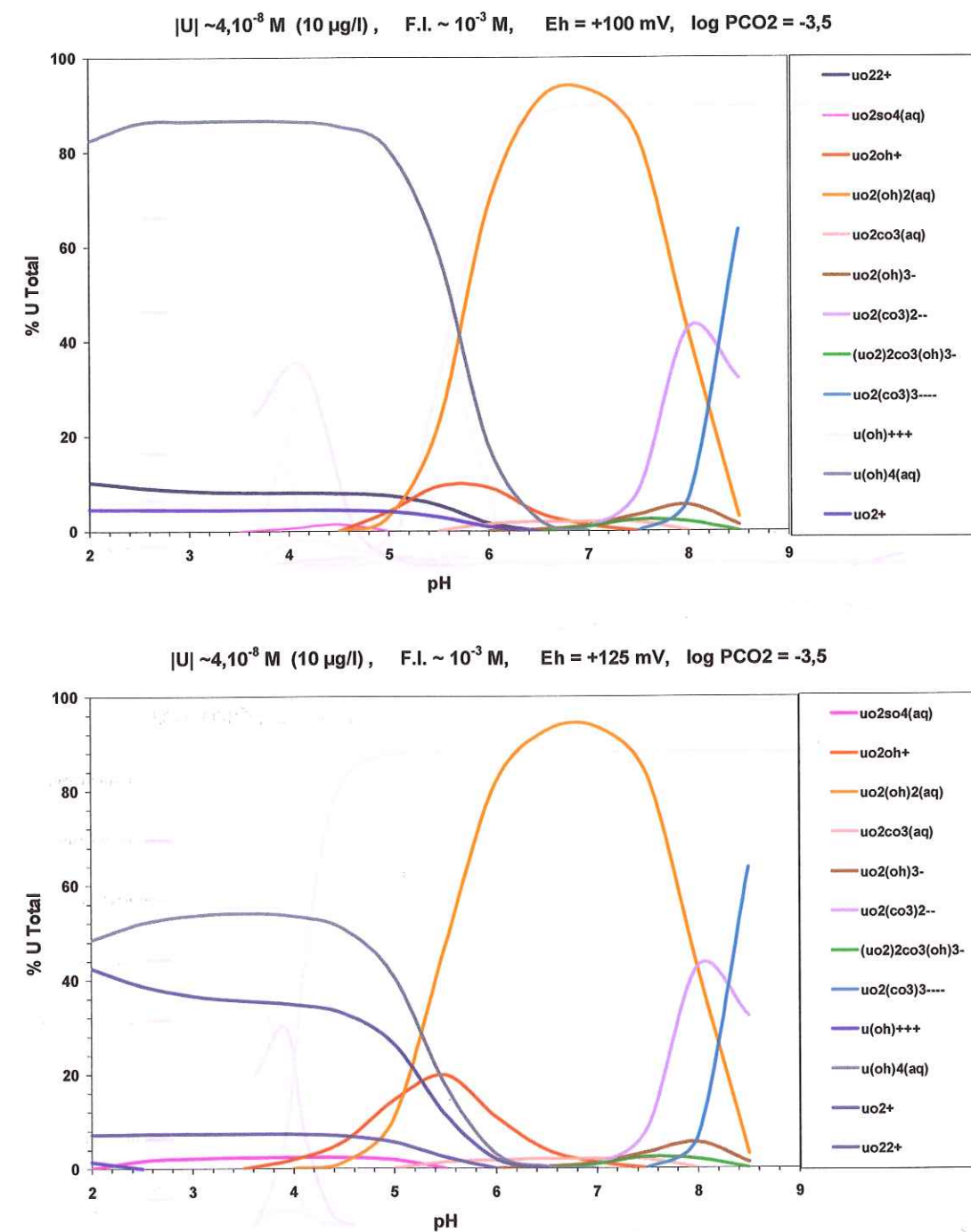
ANNEXE 10. SYNTHÈSE DES CONCENTRATIONS ET RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ DANS LA NAPPE SUPERFICIELLE DU TEE. DONNÉES DES CAMPAGNES DE PRÉLÈVEMENT 1996 ET 1997.

Numéro du Forage	Localisation (coord. Lambert)	Concentration en uranium ($\mu\text{g/l}$) étage 10/96	Rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (%)	Concentration en uranium ($\mu\text{g/l}$) 09/97	Rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (%)	Concentration en uranium ($\mu\text{g/l}$) crue 11/97
F1	341,61 242,23 48,55	0,073	0,652	0,02	1,10E-02	0,057
F2	341,23 241,44 49,95	0,337	0,472	0,036	0,366	0,031
F3	341,48 240,72 50,89	0,113	0,45	0,051	0,509	0,074
F4	341,52 240,33 51,5	0,373	0,316	0,045	0,407	0,123
F6	342,48 239,18 52,67	0,033	0,565	0,034	0,558	0,026
F7	343,02 239,57 51,88	0,073	0,278	0,066	0,511	0,062
F8	342,6 242,33 48,2	0,183	0,478	0,053	0,487	0,092
F9	343,9 239,8 50,86	0,036	0,676	0,034	0,601	0,027
F10	344,36 240,34 49,09	0,051	0,526	0,034	0,439	0,045
F11	344,5 240,96 48,4	0,118	0,247	0,095	0,585	0,088
F12	344,26 241,7 47,7	0,037	0,466	0,096	0,594	0,026
F13	344,14 242,14 47,04	0,019	0,458	0,045	0,585	0,018
F14	343,34 242,69 46,86	0,025	0,353	0,089	0,585	0,026
F15	342,62 242,95 47,09	0,258	0,547	0,02	0,585	0,033
F16	342,02 242,87 47,69	0,022	0,32	0,062	0,585	0,027
F17	341,88 241,8 49,74	0,027	0,245	0,064	0,585	0,018
F18	342,07 241,43 50,68	0,005	0,245	0,977	0,323	0,009
F19	342,07 240,41 50,95	0,019	0,26	0,036	0,366	0,077
F21	342,88 240,31 50,45	0,0852	0,463	0,051	0,509	2,705
F23	344,04 240,44 49,46	0,555	0,634	0,045	0,407	0,022
F24	343,28 241,31 49,39	0,084	0,638	0,051	0,509	0,017
F26	343,07 242,42 48,17	0,024	0,315	0,045	0,407	0,018
F28	342,43 241,9 49,03	0,024	0,475	0,034	0,558	0,073
FA	342,9 241,01 50,02	0,153	0,315	0,034	0,558	0,035
FB	343,28 241,14 49,67	0,102	0,583	0,034	0,423	0,085
FC	342,83 241,4 49,52	0,072	0,537	0,066	0,511	0,082
FD	342,67 241,37 49,57	0,104	0,54	0,053	0,487	0,093
Z1P1	342,529 240,448 50,3	3,959	0,59	139,06	0,181	3,737
Z1P2	342,489 240,448 50,3	0,105	0,59	0,995	0,203	49,37
HZ1P1	342,598 240,457 50,7	0,227	0,512	0,967	0,135	0,071
HZ1P2	342,592 240,459 50,7	0,257	0,54	0,967	0,172	0,105
Z2P1	342,505 240,487 50,5	0,691	0,54	1,063	0,086	1,59
Z2P2	342,497 240,487 50,5	0,257	0,512	4,662	0,353	0,26
Z3P1	342,503 240,636 50,3	0,691	0,54	1,063	0,086	0,072
Z3P2	342,491 240,636 50,3	0,691	0,54	1,063	0,086	0,129
HZ3P1	342,529 240,288 50,7	0,691	0,54	1,063	0,086	0,817
HZ3P2	342,537 240,284 50,7	0,691	0,54	1,063	0,086	6,022
HZ2	342,643 240,619 50,2	0,691	0,54	1,063	0,086	0,072
HZ4	342,524 240,430 50,1	0,691	0,54	1,063	0,086	13,1

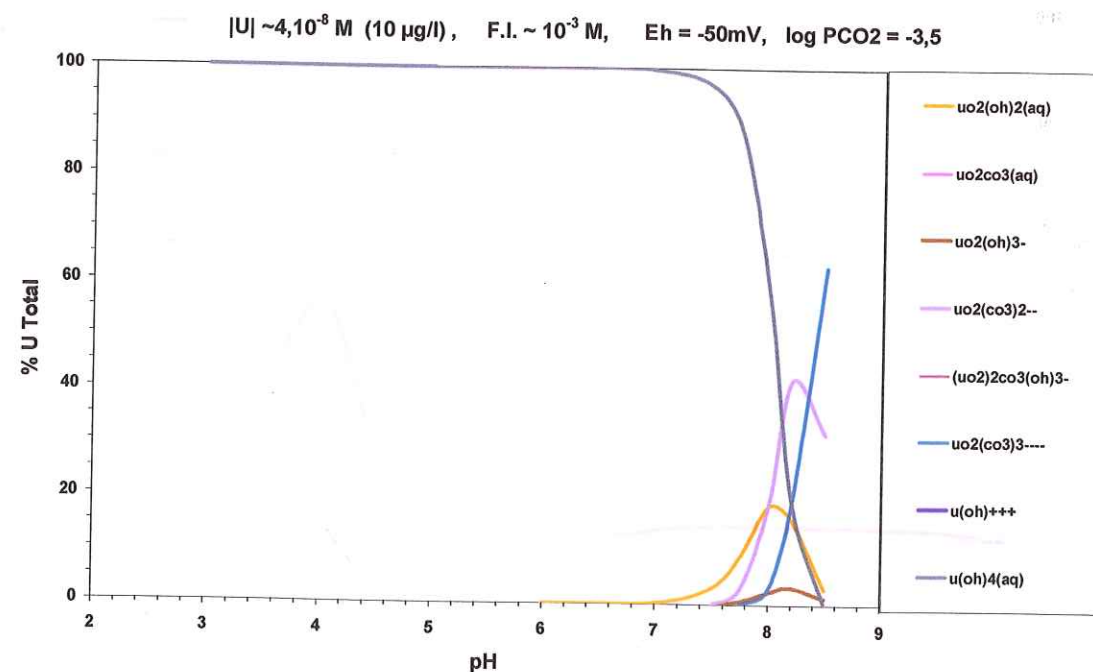
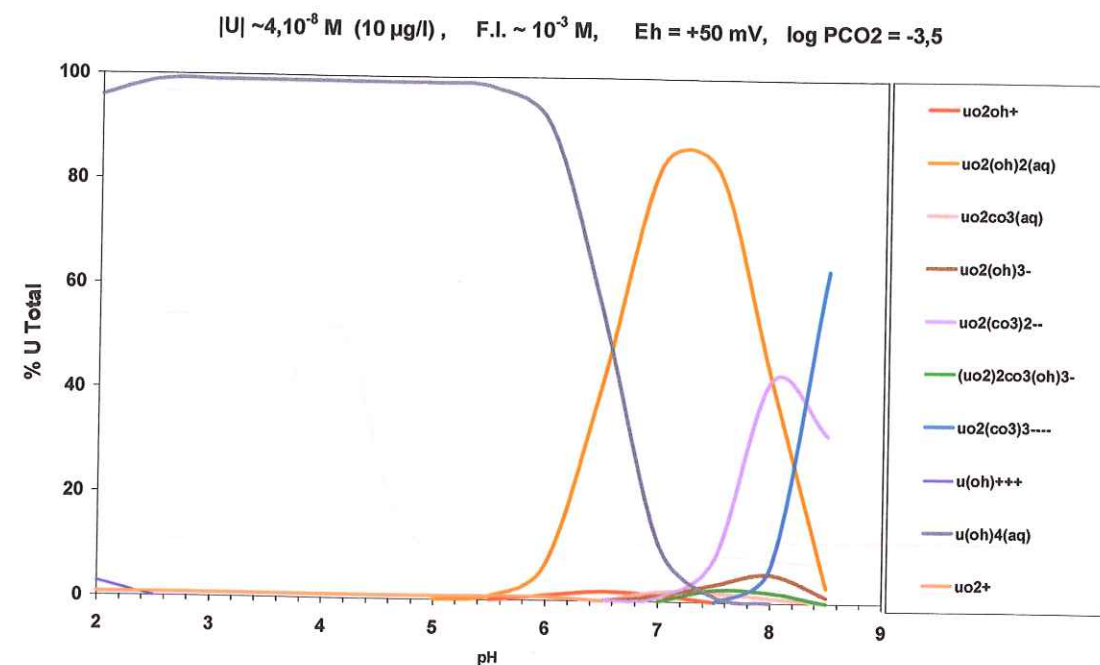
ANNEXE 11 (1). COURBES DE SPÉCIATION DE L'URANIUM DANS LES EAUX DU TEE, EN FONCTION DU PH, POUR PLUSIEURS VALEURS DU POTENTIEL REDOX.



ANNEXE 11 (2). COURBES DE SPÉCIATION DE L'URANIUM DANS LES EAUX DU TEE, EN FONCTION DU PH, POUR PLUSIEURS VALEURS DU POTENTIEL REDOX.



ANNEXE 11 (3). COURBES DE SPÉCIATION DE L'URANIUM DANS LES EAUX DU TEE, EN FONCTION DU PH, POUR PLUSIEURS VALEURS DU POTENTIEL REDOX.



ANNEXE 12. TENEURS EN URANIUM DANS LES ROCHES ET LES SOLS.

Teneurs en uranium dans diverses roches et sols, d'après [Reimann, 1998 #178].

Roche	Croûte continentale globale	Croûte supérieure	Roches Ultramafiques	Basalte de ride océanique	Gabbro ou Basalte
U ($\mu\text{g/g}$)	0.91 à 2.7	2.5 à 2.8	0.02	0.1	0.5

Roche	Granite ou Granodiorite	Grès	Grauwacke	Argilites ou Schistes	Calcaires
U ($\mu\text{g/g}$)	4	1.3	2	3.2	1

Concentration en uranium dans diverses formations plutoniques du site de Charroux-Civray, Vienne, d'après [Cuney, 1997 #138].

Type de roche	Monzogabbro	Tonalite	Monzodiorites A Monzogranites	Granodiorite	Leucogranite
U ($\mu\text{g/g}$)	1.55	3.9	5.79 à 13.71	7.58	22.10

Concentration en uranium dans les laves de la série faiblement alcaline de Mururoa, Polynésie Française, d'après [Guille, 1995 #139]

Type de lave	Océanite	Basalte	Hawaïite	Mugéarite	Benmoréite
U ($\mu\text{g/g}$)	0.29	0.91	1.32	2.02	2.05

Type de lave	Trachyte
U ($\mu\text{g/g}$)	12.19

Teneur en uranium dans les sédiments et les sols hydromorphes du site de Kervidy, Morbihan, d'après [Riou, 1999 #140]

Type de sédiment	Grès	Altérite de Schiste	Altérite de Grès	Altérite de Dolérite	Horizons de sol
U ($\mu\text{g/g}$)	2.1	4	1.9	1.8	1.2 à 2.8

ANNEXE 12 (SUITE)

Teneur en uranium dans divers sols. Sources : CEA/SMSRB et [Pannetier, 1980 #164].

Type de sol	Sol de Tahiti	Sol corallien de Polynésie française	Sol de Montlhéry (Essonne, France)	Sol du plateaux de Saclay (Essonne, France)
U (µg/g)	1.6 à 4	1.6	2.4	2.4

Type de sol	Sol volcanique moyen	Sol sédimentaire (argileux)	Sol granitique	Sol de forêt
U (µg/g)	0.8 à 4	4	8 à 40	1.2 à 1.6

Teneurs en uranium dans plusieurs horizons de sol, d'après [Reimann, 1998 #178].

Horizon	Moss	Humus < 2mm	Sol de surface < 2mm	Horizon C
U moyen (µg/g)	0.011	0.099	< 0.5	0.85
U min. (µg/g)	< 0.004	0.008	< 0.5	< 0.5
U max. (µg/g)	0.451	14.3	30	16

Concentration en uranium dans les grès de la Formation Navajo, Tuba City, Arizona, d'après [Abdelouas, 1998 #89], et dans un sédiment de fond de canal à Venise (Italie), d'après [Testa, 1999 #152].

Type de sédiment	Grès	Sédiment De canal
U (µg/g)	0.39 – 0.56	2.31

Teneur en uranium dans divers types de minerais. Sources CEA/SMSRB et [Pannetier, 1980 #164].

Types de minerais	Phosphates de Mataiva (Polynésie française)	Phosphates du Maroc	Minerais de zirconium (Australie)
U µg/g	48	120	40

Types de minerais	Minerais de charbon	Engrais phosphatés (Allemagne)	Engrais phosphatés (USA)
U µg/g	1.2 à 20.1	209	738

Concentration en uranium dans les pélites sommitales du réacteur naturel de Bangombé (Oklo, Gabon), d'après [Del Nero, 1999 #92]

Type de roche	Pélites sup rubéfiées.	Pélites sup. rubéfiées	Pélites inf. au contact réacteur
U (µg/g)	5.0	8.3	359.5

ANNEXE 13. TENEURS EN URANIUM ET RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ DANS LES ROCHES ET LES SOLS CONTAMINÉS.

Comparaison des teneurs en uranium dans les sols autour d'une installation minière dans la région de Kales County (Texas, USA), d'après (McConnell et al., 1998)

Localisation	Zone non contaminée	Zone de la mine	Zone de déblais
Teneur en surface (µg/g)	0.13 – 0.26	1.11 – 1.97	0.34 – 15.71
Teneur à –30cm (µg/g)	0.13 – 0.23	0.96 – 1.65	0.17 – 2.11

Distribution de l'uranium dans les sols contaminés en uranium appauvri de la zone d'essai 63-10 de la Base Aérienne de Nellis, Nevada, d'après (US Army Corps of Engineers, 1997).

	Activité dans le sol (Bq/g)	Concentration dans le sol (µg/g)
Zone non contaminée	0.004 à 0.04	0.32 à 3.2
Zone contaminée (moy.)	~ 2	~ 160
Zone proximale des impacts	~ 60	~ 4300

Teneur en uranium et rapports isotopiques $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les sols du site de Tokai-mura (Japon) après l'incident de criticité de septembre 1999, d'après (Yoshida et al., 2000).

Type d'échantillon :	Sols dans un rayon de 150m autour du bâtiment	Valeur moyenne
Teneur en uranium (µg/g)	0.69 – 2.89	1.43
Rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (%)	0.722 – 16.16	0.982

ANNEXE 14. CARACTÉRISTIQUES DU TENSIONNOMÈTRE UMS-T5, D'APRÈS [UMS, 1994 #297].

Dimensions	Total length minimum: 40 mm Diameter of ceramic cup: 5 mm Diameter of body: 20 mm Length of ceramic cup: lengths available up to 20 cm
Cable length	5 m standard, others available on request
Measuring principle	Measuring the soil water tension, transmitted via ceramic cup onto the tensiometer water and pressure transducer giving an analogue signal
Range	0 - 850 hPa (pF 2.93)
Signal	0 - 100 mVdc \pm 3 mV, calibrated exact values are recorded for each tensiometer
Impedance	\approx 2.6 k Ω
Temperature shift	compensated, typ. drift: 0.5% FS above 25 °C
Hysteresis	typ. 0.1% FS
Stability over one year	typ. 0.5% FS
Sensor	piezoresistive pressure transducer, overpressure max. \pm 3000 hPa
Electronic principal	assym. wheatstone full bridge
Common mode range	signal distance to mass with 10.6 Vdc supply: 2.8 - 6.8 Vdc
Power supply	10.6 Vdc (5-15 Vdc), stabilisized
Current consumption	\approx 1.3 mA (with 10.6 Vdc)

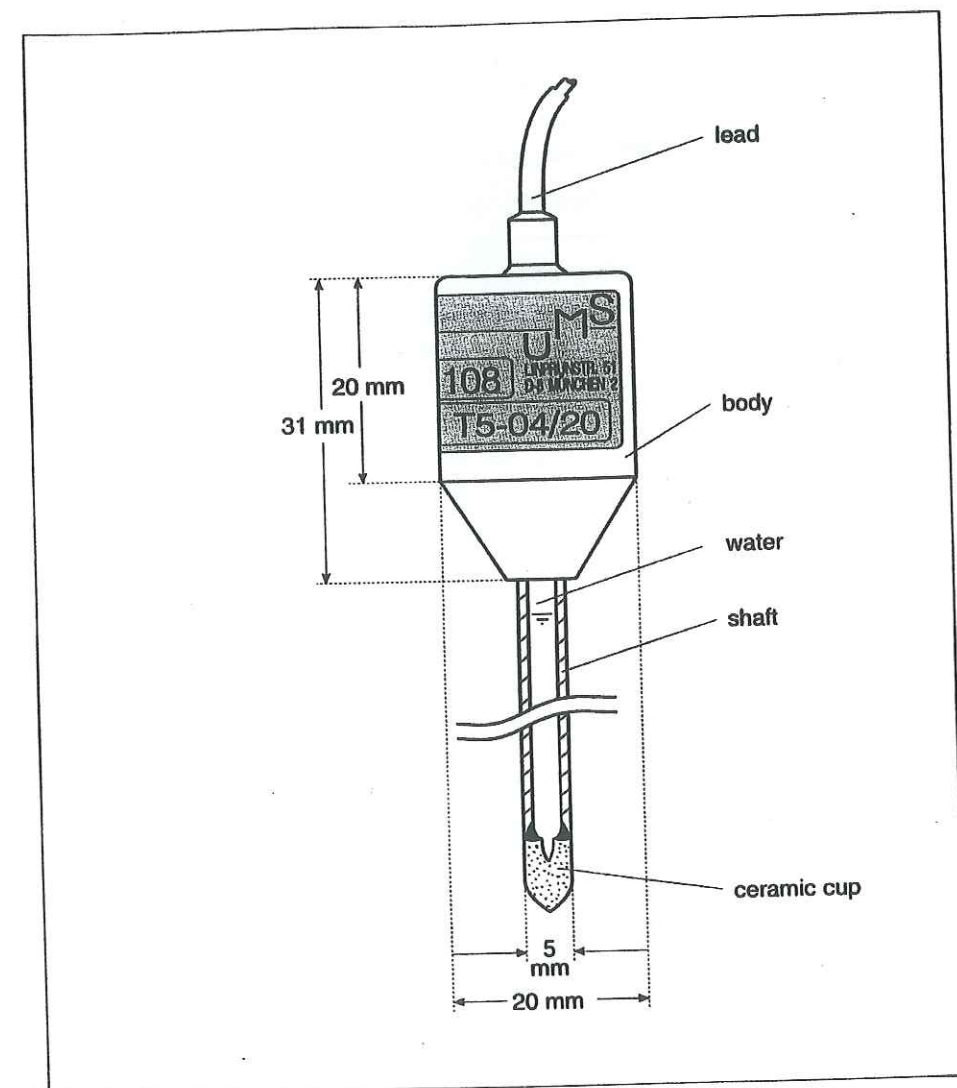
Distributer:

All rights reserved - Licences for use by authorized representatives

© 1994 UMS GmbH - Munich

Layout Christian Obwexer - Munich

ANNEXE 14 (SUITE). CARACTÉRISTIQUES DU TENSIONNOMÈTRE UMS-T5, D'APRÈS [UMS, 1994 #297].



ANNEXE 14 (SUITE). CARACTÉRISTIQUES DU TENSIONNÈTRE UMS-T4, D'APRÈS [UMS, 1995 #296].

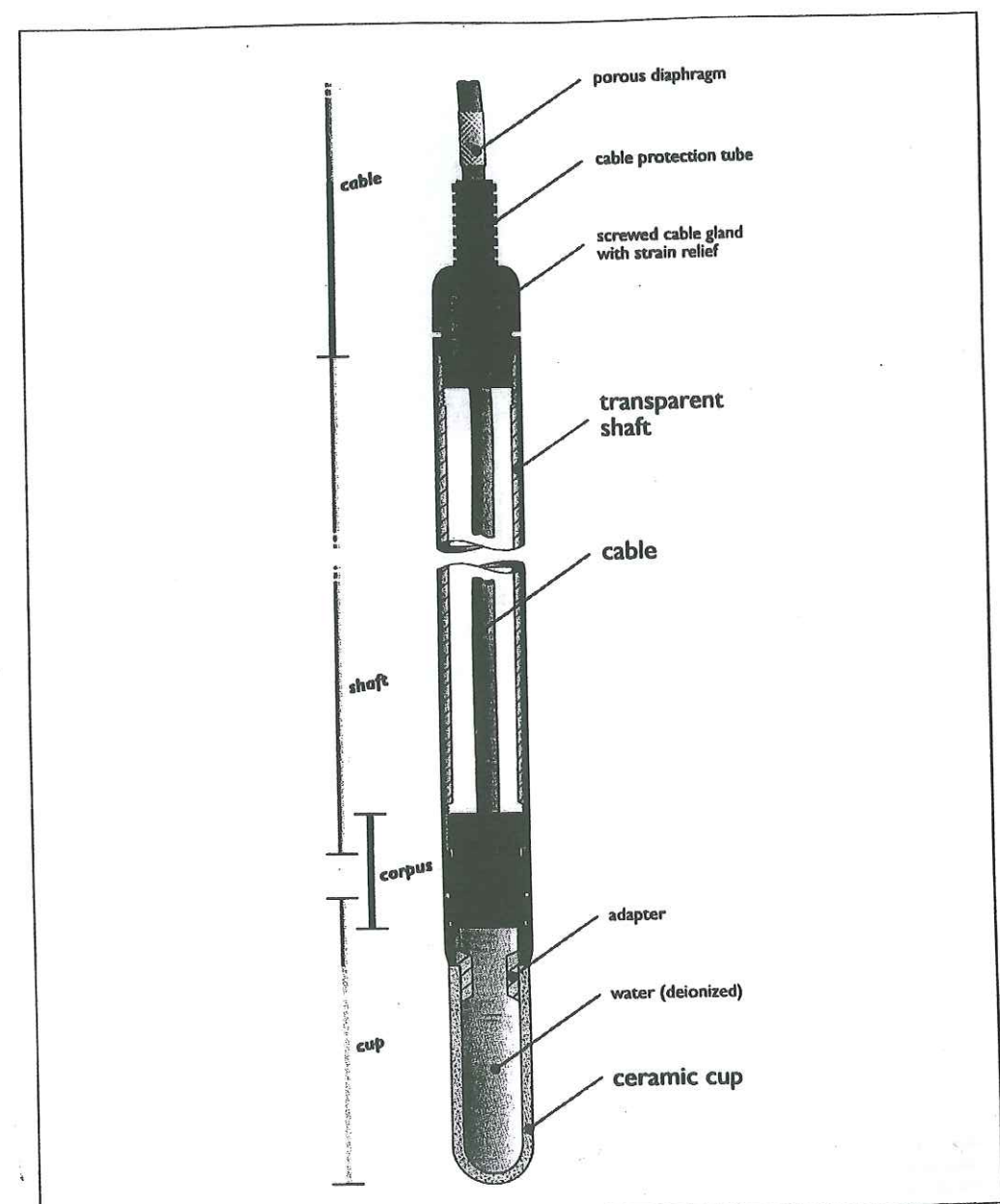
Ceramic cup	length: 60 mm diameter: 24 mm
Shaft	various lengths available (shaft moduls: 100, 200, 400, 800, 1600 mm) diameter: 25 mm material: acrylglass
Cable	various lengths available (standard 5 m)
Measuring principle	measuring the soil water tension; transmitted via ceramic cup into the tensiometer, onto the water and pressure transducer, giving an continuous analog signal
Range	-1000 ... 0 ... 850 hPa (\approx pF 2,9)
Signal	continuous, anaolog, accurate values see calibration certificate -1000 hPa \triangleq -100 mV \pm 3 mV 0 hPa \triangleq 0 mV \pm 3 mV 8500 hPa \triangleq 85 mV \pm 3 mV \approx 2,5 k Ω
Impedance	
Temperature shift	tempoerature compensated, typ. shift: 0,5% FS over 25 K
Stability	typ. shift < 0,5% p.a.
Sensor	piezoresistive pressure transducer, max. overpressure \pm 3 000 hPa
Electronic principle	asymm. Wheatstone full bridge
Power supply	10,6 Vdc (5-15 Vdc), stabilized
Current consumption	\approx 1,3 mA (at 10,6 V)

UMS
Umweltanalytische
Mess-Systeme GmbH
Unprunstraße 42
D-80335 München
Tel. (0 89) 18 28 24
Mobil 0 172 / 867 47 25
Fax (0 89) 18 28 29

Specification changes reserved
All rights reserved · Licences for use by authorised representatives

© 1995 by UMS GmbH, Munich
Design & production: E.S.P.O. Christian Obwexer, Innsbruck · 07/95

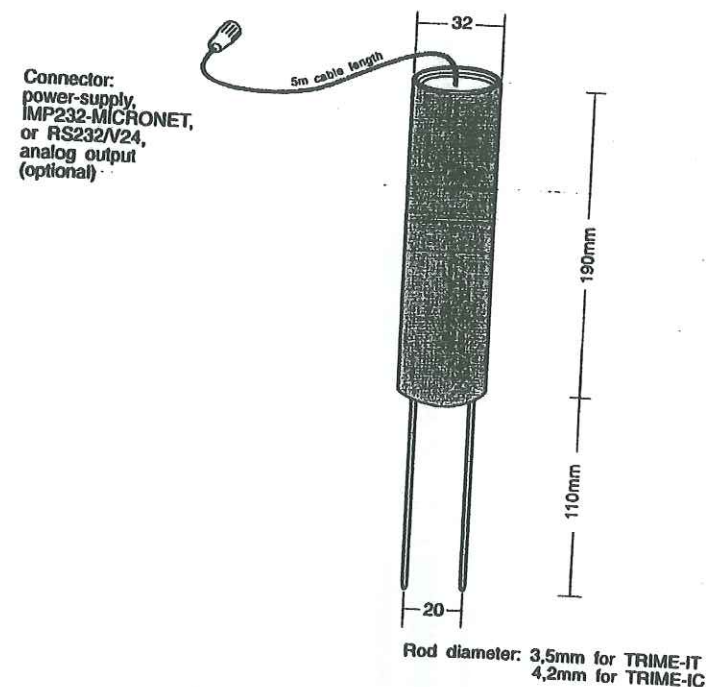
ANNEXE 14 (SUITE). CARACTÉRISTIQUES DU TENSIONNÈTRE UMS-T4, D'APRÈS [UMS, 1995 #296].



ANNEXE 15 CARACTÉRISTIQUES DES SONDÉS TDR TRIME-IT, D'APRÈS
[FUNDIGER, 1992-1995 #6].

TRIME-IT TRIME-IC

TDR-Probe for Measuring Water
Content and (high) Conductivity



Technical Data

Power supply: 7V..15V-DC
Supply current: 8mA standby
250mA while 10..15sec. measuring time
Measurement range: 0..95% volumetric watercontent
Accuracy: dependent on the calibration for the soil
or material.

	TRIME-IT	TRIME-IC
Range 0..40%:	+/-1%	+/-2%
Range 40..70%:	+/-2%	+/-3%
Repeated accuracy:	+/-0,5%	+/-0,5%
Conductivity range:	0..2mS/cm	0..10mS/cm

The bulk soil conductivity can be measured on
channel 2 only via the serial interface and must
be calibrated by the user with the desired soil.

Temperature range: -10°C...50°C
(other temperature ranges on request!)

Temperature drift: max. +/-1,8%

Interface: IMP232 MICRONET or RS232/V24

Analog output: 0..1V or 0..20mA (optional)

Calibration data: free configurable

Cable length: 5m (special length on request!)

Case: waterproof sealed PVC (IP68)

Connector TRIME-IT, TRIME-IC



colours:
Pin 1: +U power supply green
Pin 2: R/T IMP232 network red
Pin 3: 0V power supply pink/brown
Pin 4: COM IMP232 network blue

With optional analog output and RS232/V24-interface



colours:
Pin 1: +U green
Pin 2: RxD yellow
Pin 3: 0V pink
Pin 4: TxD brown
Pin 5: 0..1V or 0..20mA white
Pin 6: AGND grey
Pin 7: n.c.

Via the serial interface it is possible to
make recalibrations and adjustments of
special parameters.

**Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique
(Observatoire de Grenoble)
et
Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement**

THÈSE

présentée par

Pierre CRANÇON

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER GRENOBLE 1

(Arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : **Sciences de la Terre et de l'Univers**

MIGRATION DE L'URANIUM DANS UN PODZOL **LE RÔLE DES COLLOÏDES DANS LA ZONE NON SATURÉE ET LA NAPPE : APPLICATION AUX LANDES DE GASCOGNE**

Date de soutenance : 8 janvier 2001

COMPOSITION DU JURY :

Prof. Vala RAGNARSDOTTIR	: Université de Bristol	Rapporteur
Prof. Michel SARDIN	: ENSIC Nancy	Rapporteur
Dr Éric PILI	: CEA/DAM Ile-de-France	Examineur
Dr Pierre TOULHOAT	: CEA/DCC Saclay	Examineur
Prof. Laurent CHARLET	: Université de Grenoble	Directeur de thèse
Dr Jean-Paul GAUDET	: Université de Grenoble	Co-directeur de thèse

Thèse préparée au Laboratoire d'Hydrogéochimie et Études de Sites, Commissariat à l'Énergie Atomique - Direction des Applications Militaires, Centre de Bruyères-le-Châtel

En collaboration avec le Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique (LGIT, UMR 5559 CNRS/UJF)
et le Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE, UMR 5564 CNRS/INPG/IRD/UJF)

Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier

Titre de l'ouvrage :

MIGRATION DE L'URANIUM DANS UN PODZOL - LE RÔLE DES COLLOÏDES DANS LA ZONE NON SATURÉE ET LA NAPPE : APPLICATION AUX LANDES DE GASCOGNE

AUTEUR : PIERRE CRANÇON

Etablissement : Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique, et Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement

RESUME

La zone non saturée d'un sol constitue l'interface entre l'atmosphère et la nappe phréatique. Dans le cas de l'apport d'un polluant à la surface du sol, la rapidité des transferts d'eau et le type de mécanisme de transport sont les facteurs critiques qui déterminent l'efficacité de la zone non saturée dans son rôle de barrière de confinement en amont de la nappe phréatique. L'uranium (VI) forme des complexes très stables avec les acides humiques du complexe absorbant dans les sols. Les agrégats du complexe absorbant sont très sensibles aux variations de la force ionique du milieu. Cette sensibilité peut être à l'origine d'une forte remobilisation des substances humiques colloïdales du sol, et de leur migration en direction de la nappe phréatique. Dans ce cas, la migration de l'uranium complexé par les substances humiques peut être grandement facilitée dans le sol.

Le transport réactif comparatif de l'uranium total et de ses isotopes a été étudié dans un site où de l'uranium métallique est répandu à la surface du sol, dans le podzol des Landes de Gascogne. L'étude de terrain est complétée par une étude expérimentale de transport en colonne utilisant des techniques de traçage isotopique pour l'uranium.

L'étude de terrain montre que la majorité de l'uranium est retenue dans les premiers centimètres du sol. On observe pourtant des concentrations en uranium anormalement élevées dans les eaux souterraines, à plus de 2 kilomètres à l'aval des zones contaminées. Ceci montre qu'il existe un processus de transport rapide de l'uranium dans la zone insaturée, qui assure une migration de l'uranium sur de longues distances. Dans le sol sableux des Landes, des colloïdes naturels argilo-humiques migrent à la vitesse de l'eau, mais peuvent être retardés lorsque la force ionique des eaux souterraines augmente. On montre que l'uranium est fortement associé à la fraction granulométrique fine ($< 8 \mu m$) du sable, et plus particulièrement aux colloïdes composites argilo-humiques. Dans les conditions géochimiques stables des colonnes expérimentales, plus de 70% de l'uranium est retenu dans les premiers 2 centimètres de sable, même après la circulation de 100 volumes d'eau dans la colonne. Ceci montre la forte capacité de rétention de l'uranium du sable des Landes. L'ajout de colloïdes naturels à la solution d'injection favorise la migration de l'uranium. Il apparaît qu'entre 5 et 15% de l'uranium total injecté dans les colonnes de sable sont transportés par les colloïdes argilo-humiques à la vitesse de l'eau. L'utilisation de l'isotope ^{235}U permet de réaliser la distinction entre l'uranium transporté de façon non réactive à travers le sable, et l'uranium désorbé depuis les agrégats argilo-humiques et les enrobages des grains du sable. Une diminution brutale de la force ionique du milieu durant les essais de transport montre une remobilisation importante de l'uranium depuis le sol.

Lorsque l'on considère les relations complexes entre l'hydrologie et la géochimie dans la zone insaturée du sol, il apparaît que le transport de l'uranium est contrôlé :

- par les perturbations de force ionique ou de pH, en réponse à l'infiltration des lames d'eau de pluie dans la partie supérieure de la zone insaturée et aux remontées de la nappe phréatique dans la partie profonde du sol.
- par l'existence d'une stratification d'acidité et d'oxygène dissous dans le sol, qui détermine la spéciation de l'uranium et l'efficacité de sa sorption à la surface des minéraux et colloïdes du sol au-dessus de la surface libre de la nappe,
- par les contrastes géochimiques qui apparaissent lors des remontées de la nappe phréatique.

MOTS CLES

Uranium, migration dans le sol, zone insaturée, transport facilité par les colloïdes, transport en colonne, milieu naturel, traçages isotopiques, substances humiques naturelles.